Die Reaktion des Diazo-essigesters mit Naphthalin-Derivaten

Gottfried Juppe

DIE REAKTION DES DIAZO-ESSIGESTERS MIT NAPHTALIN-DERIVATEN

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt

von

Gottfried Juppe

aus

Gleiwitz

Juni 1958

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Berichterstatter: Prof. Dr. R. Huisgen

Tag der mündlichen Prüfung: 30. JULI 1958

Meinen lieben Eltern

Die vorliegende Arbeit wurde im Chemischen Institut der Universität München in der Zeit vom Juni 1955 bis Januar 1958 durchgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. R. Huisgen

danke ich aufrichtig für die mir jederzeit erwiesene Förderung und Hilfe sowie für die Gewährung vorzüglicher Arbeitsbedingungen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555216_0114

INHALTSVERZEICHNIS

Seite

THEORETISCHER TEIL

I.) Das Methylen und seine Derivate 1

A.) Darstellung aus Diazo-alkanen 1
B.) Bindungszustand 3
C.) Reaktionen 3
1.) Reaktionen mit sich selbst 3
2.) Reaktionen mit dem freien Elektronenpaar von Heteroatomen 4
3.) Reaktionen mit der CH-Bindung 4
4.) Reaktionen mit Olefinen 4
5.) Reaktionen mit Aromaten 5
a.) Konstitution der Buchner-Säuren 5
b.) Mechanismus der Umsetzung von Diazo-alkanen mit Aromaten 7

II.) Die Umsetzung des Diazo-essigesters mit Naphtalin und seinen Derivaten 8

A.) Naphtalin 8
1.) Die Reaktion mit einem Mol Diazo-essigester 8
a.) Reaktionsführung 8
b.) Struktur des primär erhaltenen Monoesters 9
2.) Die Reaktion mit zwei Mol Diazo-essigester 19
a.) Trennung der Isomeren 20
b.) Konstitution der isomeren Dicarbonsäuren 20
c.) Dicyclopropyl-tetracarbonsäure 24
d.) Quantitative Isomerenverhältnisse 25

B.) Methylsubstituierte Naphtaline 25
1.) Isolierung und Trennung der Isomeren 26
2.) Konstitution der methylierten Benz-norcaradiencarbonsäuren 28
a.) Oxydativer Abbau und Derivatbildung 28
b.) Kinetik der Umsetzung mit Perbenzoesäure 29
c.) UV-Spektren 30
d.) Reaktionen 30
3.) Konstitution des 2,6-Dimethyl-benz-cycloheptatrien-Isomeren 30

Seite

4.) Quantitative Isomerenverhältnisse 34
5.) Zweitanlagerung von Carbäthoxy-methylen 35

C.) 2-Chlornaphtalin 37
D.) 1- und 2-Methoxy-naphtalin 38
E.) Intermolekulare Konkurrenz-Umsetzungen 41
1.) Naphtalin/2,6-Dimethylnaphtalin 41
2.) 2-Chlornaphtalin/2-Methoxynaphtalin 41

III.) Diskussion der Ergebnisse

A.) Die Selektivität 42
B.) Der Chemismus der Reaktion des Carbäthoxy-methylens mit Aromaten 44
C.) Konstitution der Reaktionsprodukte 46

EXPERIMENTELLER TEIL

I.) Apparatur und Agenzien 49

II.) Die Reaktion des Diazo-essigesters mit Naphtalin 51

A.) Benz-norcaradien-carbonsäure-äthylester 51
B.) Reaktionen der Benz-norcaradien-carbonsäure 56
C.) Reaktion des Benz-norcaradien-carbonesters mit Diazo-essigester 66

III.) Die Reaktion des Diazo-essigesters mit Benzol 70

IV.) Die Reaktion des Diazo-essigesters mit 2,6-Dimethyl-naphthalin 71

A.) Umsetzung 71
B.) Aufarbeitung des 2,6-Dimethyl-benz-norcaradien-Rohesters 71
C.) Gehaltsbestimmung des Rohesters durch Infrarot-Analyse .. 75
D.) Derivate der drei isomeren Säuren 75
E.) Reaktion des Rohesters mit weiterem Diazo-essigester 84

V.) Die Reaktion des Diazo-essigesters mit 2,3-Dimethyl-naphtalin 86

A.) Umsetzung 86
B.) Aufarbeitung des 2,3-Dimethyl -benz-norcaradien-Rohesters 86
C.) Gehaltsbestimmung der Rohsäure durch Infrarot-Analyse .. 87
D.) Derivate der beiden isomeren Norcaradien-carbonsäuren .. 88
E.) Reaktion des Rohesters mit weiterem Diazo-essigester 91

Seite

VI.) Die Reaktion des Diazo-essigesters mit 2-Methyl-naphtalin 92

A.) Umsetzung 92
B.) Aufarbeitung des 2-Methyl-benz-norcaradien-Rohesters ... 92
C.) Gehaltsbestimmung des Rohesters durch Infrarot-Analyse .. 93
D.) Derivate der 2-Methyl-benz-norcaradien-carbonsäure I ... 93

VII.) Die Reaktion des Diazo-essigesters mit 2-Chlor-naphtalin 94

A.) Umsetzung 94
B.) Aufarbeitung des 2-Chlor-benz-norcaradien-Rohesters 95
C.) Bromtitration des Rohester-Gemisches 96
D.) Infrarot-Analyse des Rohesters 96
E.) Derivate der Chlor-benz-norcaradien-carbonsäure I 97

VIII.) Die Reaktion des Diazo-essigesters mit 1-Methoxy-naphtalin .. 98

A.) Umsetzung 98
B.) Gehaltsbestimmung des Rohesters durch Infrarot-Analyse .. 98

IX.) Die Reaktion des Diazo-essigesters mit 2-Methoxy-naphtalin .. 101

A.) Umsetzung 101
B.) Aufarbeitung des 2-Methoxy-naphtyl-essig-Rohesters 102
C.) Bromtitration des Rohester-Gemisches 102
D.) Gehaltsbestimmung des Rohesters durch Infrarot-Analyse .. 103

X.) Intermolekulare Konkurrenz-Umsetzungen 103

A.) Naphtalin/2,6-Dimethyl-naphtalin 103
B.) 1-Methoxy-naphtalin/2-Chlor-naphtalin 103

Literaturverzeichnis 104

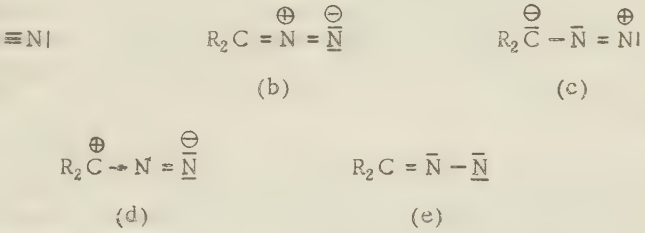
Anhang: IR-Spektren

THEORETISCHER TEIL

I.) DAS METHYLEN UND SEINE DERIVATE

A.) Darstellung aus Diazo-alkanen

Die für die Beständigkeit der Diazo-alkane verantwortliche Mesomerie erklärt zugleich anschaulich die vielfachen Reaktionsmöglichkeiten dieser Verbindungsklasse:



(a) (b) (c)

(d) (e)

Diazo-alkane vermögen sowohl nucleophil als auch elektrophil zu reagieren: von den mesomeren Grenzformeln sind (a) und (b) durch ein freies Elektronenpaar, (c) und (e) durch ein Elektronen-Sextett charakterisiert (Lit. 1).

Darüber hinaus vermag die mesomere Grenzformel (a) die Neigung zu einem weiteren Reaktionsweg zu symbolisieren. Sie enthält ein bindungsmässig schon vorgebildetes Stickstoffmolekül, nach dessen Abspaltung das verbleibende Methylen-Derivat am Kohlenstoff Sextettstruktur besitzt:

Diese Reaktion lässt sich thermisch, mittels Lichtenergie oder mit Kupferkatalyse erzielen. Sie steht in direkter Analogie zur Darstellung des Methylens bei der Thermo- oder Photolyse von Keten (Lit. 2). Den gleichen photochemischen Primärakt finden wir ausserdem bei der im Lichtpausverfahren technisch genutzten Lichtreaktion der o-Chinon-diazide (Lit. 3).

Das intermediär entstehende Methylen besitzt eine ausserordentlich hohe Reaktivität. Die theoretische Möglichkeit, dass bei den thermischen und Lichtumsetzungen die Diazo-alkan-Molekel lediglich reaktionsbereit wurde und die Stickstoffabspaltung erst aus einem Zwischenprodukt erfolgt, ist durch eine Fülle von Untersuchungen widerlegt, deren Ergebnisse ohne Ausnahme das intermediäre Auftreten eines hochreaktiven Methylens fordern.

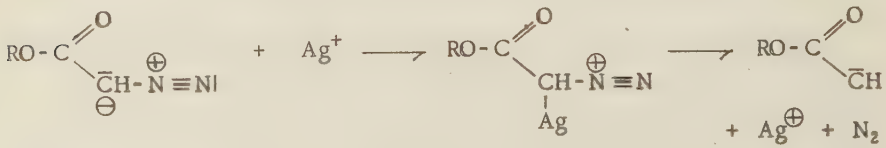
H. STAUDINGER (Lit. 4) nahm die Pyrolyse des Diazo-methans im Kohlenoxyd-Strom vor und konnte im Reaktionsprodukt Keten nachweisen. F. O. RICE (Lit. 5) zersetzte Diazo-methan thermisch und erzielte genau wie T. G. PEARSON (Lit. 6), der die Spaltung auf photolytischem Wege vornahm, Lösung von Tellur unter Bildung von Telluro-formaldehyd. Bei der photochemischen Zersetzung gasförmigen Diazo-methans konnte F. W. KIRKBRIDE (Lit. 7) die Bildung von Äthylen und Propylen beobachten, wobei die hohe Quantenausbeute auf eine Reaktion mit Kettencharakter weist. Mit einem Auftreten des intermediär entstandenen hochreaktiven Methylens kann ebenfalls die von H. MEERWEIN (Lit. 8) bei der Diazo-methan-Photolyse in Iso-propanol beobachtete Bildung von sekundärem und tertiärem Butanol neben Iso-propyl-methyl-äther erklärt werden. Bei der Einwirkung von Diazo-methan ohne Zufuhr von thermischer oder Lichtenergie können nur CH-Bindungen mit beweglichem Wasserstoff methyliert werden.

H. STAUDINGER (Lit. 9) untersuchte die Zerfallsbereitschaft verschiedener Diazo-alkan-Derivate. Die Neigung zur thermischen Stickstoffabgabe hängt nicht nur von der Diazo-Mesomerie sondern vor allem von den das Methylen-Derivat stabilisierenden Momenten ab, wie die folgende, nach zunehmender Stabilität geordnete Reihe zeigt:

Dimethyl-diazomethan, Phenyl-methyl-diazomethan, Phenyl-diazomethan, Diphenyl-diazomethan, Phenyl-benzoyl-diazomethan, Dibenzoyl-diazomethan, Diazo-fluoren, Diazo-acetessigester, Diazo-essigester, Diazo-malonester.

Der stabilisierende Einfluss der Carbäthoxy-Gruppe ist dabei besonders bemerkenswert.

Den Zerfall der Diazo-alkane vermögen gewisse Metall-Ionen zu katalysieren. Nach K. LOREY (Lit. 10) lässt sich die Beschleunigung des Diazo-essigester-Zerfalls durch Kupfersulfat mit einem primären Übergang in die Diazonium-Stufe erklären. Zu dem gleichen Schluss war geraume Zeit zuvor L. WOLFF (Lit. 11) gekommen, der den katalytischen Effekt von Silber-Ionen untersuchte:



A. LOOSE (Lit. 12) fand, dass sich der Zerfall des Diazo-essigesters mit Kupferbronze bereits wenig oberhalb Zimmertemperatur erzielen lässt. In dem Übergang eines Elektrons und anschliessend radikalischer Spaltung versuchte W. A. WATERS (Lit. 13) eine Erklärung zu finden. Dem Kupfer würde hierbei die Rolle einer Elektronen-Umlaufpumpe zukommen.

B.) Bindungszustand

Dass für das Methylen nicht unbedingt Radikalcharakter zu fordern ist, zeigte bereits F. O. RICE (Lit. 10). Die Reaktivität gegenüber Metallen ist beschränkt auf Umsetzungen mit Selen, Tellur, Antimon und Arsen. Das Methyl-Radikal, das etwa die gleiche Halbwertszeit von 1/1000 Sekunde besitzt, greift darüber hinaus auch andere Metalle wie Zink, Cadmium, Blei und Wismut an. Auch T. G. PEARSON (Lit. 6) gab dem Methylen eher die Bezeichnung eines sehr reaktiven Moleküls.

Der Bindungszustand ist von vornherein nicht eindeutig festzulegen. In einem linearen Methylen sollten die CH-Bindungen sp-Bastardisierung zeigen. Das Hund-Prinzip fordert in diesem Fall, dass die restlichen zwei Elektronen die beiden energiegleichen p-Niveaus einzeln besetzen. In diesem Fall müsste man dem Teilchen Biradikal-Charakter zuschreiben. Bei einem gewinkelten Methylen jedoch können die CH-Bindungen mittels des p-Niveaus des Kohlenstoffs bestritten werden. Mit dem verbleibenden Elektronenpaar würde dann das energiearme, kugelsymmetrische s-Niveau gefüllt. Das Methylen hätte in diesem Fall keine Biradikal-Eigenschaften, da es keine ungepaarten Elektronen beherbergt. In einem sp^2-hybridisierten Methylen, ebenfalls diamagnetisch, sollten die CH-Bindungen einen Winkel von 120° einschliessen.

C.) Reaktionen

1.) Reaktionen mit sich selbst.

Alle Reaktionen von Diazo-alkan-Derivaten unter vorheriger Methylen-Bildung sind von mehr oder weniger starker Dimerisation begleitet. Je stabiler die auftretenden Methylen-Derivate sind, desto stärker tritt die Polymerisation in den Vordergrund. Bei den im folgenden beschriebenen Umsetzungen von Diazo-essigester mit Naphtalin-Derivaten trat je nach der Konzentration der zerfallsfähigen Verbindung 15-20% an Fumarsäure-diäthylester auf. Beim Erhitzen von Diazo-essigester in Paraffin konnte E. BUCHNER (Lit. 14) sogar Trimerisation zum Pyrazolin-3,4,5-tricarbonester erzielen.

2.) Reaktionen mit dem freien Elektronenpaar von Heteroatomen

Elektrophile Reaktionen mit dem freien Elektronenpaar von Alkoholen, Äthern, Aminen, Alkylhalogeniden, Disulfiden und Carbonyl-Verbindungen werden vom Methylen und seinen Derivaten bevorzugt eingegangen. Vergleiche hierzu das Sammelreferat (Lit. 1).

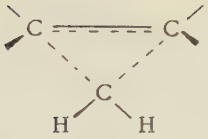
3.) Reaktionen mit der CH-Bindung

Bei allen Umsetzungen mit nichtaciden CH-Bindungen zeigt das Methylen einen bemerkenswerten Mangel an Selektivität: CH-Bindungen am primären, sekundären oder tertiären C-Atom reagieren praktisch gleich schnell. W. v. E. DOERING, der diese Reaktionen besonders eingehend untersuchte, neigt deshalb dazu, dem hochreaktiven Agens Radikalcharakter zuzusprechen (Lit. 15). Bei der lichtkatalysierten Umsetzung von 2,3-Dimethyl-butan oder n-Pentan erfolgt sowohl bei +15° als auch bei -75° statistische Methylierung (Lit. 16).

Nach W. v. E. DOERING (Lit. 15) soll nicht nur das Methylen selbst sondern auch seine Derivate durch dieses mangelnde Auswahlvermögen gekennzeichnet sein. In der Lichtreaktion von n-Pentan mit Diazo-essigester konnte qualitativ die Bildung der drei möglichen Carbäthoxy-methylierungs-Produkte gezeigt werden (Lit. 16). Zu analogen Ergebnissen führte die Photolyse von Diazo-essigester in 2,3-Dimethyl-butan (Lit. 16).

4.) Reaktionen mit Olefinen

Bei diesen Umsetzungen, die zu Cyclopropan-Derivaten führen, lässt es sich a priori nicht entscheiden, ob sich die Bildung des Dreiringes einstufig oder über ein Zwitter-Ion hinweg zweistufig vollzieht. Die lichtkatalysierte Umsetzung von Diazo-methan mit cis- oder trans-Olefinen, bei der in den Reaktionsprodukten die Konfiguration erhalten bleibt (Lit. 17), legt einen Dreizentren-Mechanismus nahe. Die Möglichkeit eines radikalischen Zweizentren-Prozesses, bei dem sich die nachträgliche Ringbildung des offenen Übergangszustandes mit Cyclopropan-Bindungswinkeln und -längen rascher vollzieht als die Isomerisierung, konnte P. S. SKELL (Lit. 29) zumindest für das Dibrom-methylen ausschliessen. Letzteres unterscheidet sich in seiner Reaktivität in charakteristischer Weise von einem echten Radikal, dem $CCl_3^{\bullet}$. Ein Dreizentren-Mechanismus, bei dem das Methylen mit gepaarten Elektronen die Reaktion eingeht, würde seine Parallele in der Bromierung oder Epoxydation von Olefinen finden:



Über den stereochemischen Ablauf der Umsetzungen von cis- oder trans-Olefinen mit Diazo-essigester liegen noch keine Ergebnisse vor. Rückschlüsse von der Reaktivität des Diazo-methans auf die des Diazoessigesters erscheinen hier wie in den vorher beschriebenen Fällen nur bedingt erlaubt, weil die Reaktionsbereitschaft des Carbäthoxy-methylens, bedingt durch stabilisierende Momente, geringer als die des Methylens sein sollte.

Die Bildung des Cyclopropan-Ringes tritt bei der Umsetzung des Methylens in Konkurrenz mit der Methylierung der CH-Bindungen. Nach der lichtkatalysierten Umsetzung mit Cyclohexen konnte W. v. E. DOERING (Lit. 16) durch Infrarot-Analyse 37% Norcaran nachweisen; der Rest setzte sich in statistischer Verteilung aus den drei möglichen Methyl-cyclohexenen zusammen. Dass das Carbäthoxy-methylen nicht mehr in gleichem Masse CH-Bindungen attackiert, zeigte der analoge Versuch mit Diazo-essigester (Lit. 18): 53% des Reaktionsproduktes konnten als Norcaran-carbonester rein isoliert werden.

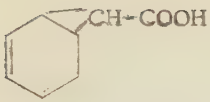
5.) Reaktionen mit Aromaten

Für die Produkte aus Diazo-essigester mit Aromaten schlug E. BUCHNER (Lit. 19) den Ersatz einer „benzolischen Doppelbindung" durch eine Cyclopropan-Gruppe vor. Den bei der Umsetzung in geringer Menge auftretenden Isomeren, für deren Bildung er sekundäre Umwandlungen des Primärproduktes je nach der Aufarbeitung verantwortlich machte, schrieb er Cycloheptatrien-Struktur zu.

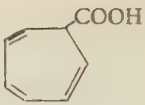
a) Konstitution der Buchner-Säuren

Die vorliegende Arbeit setzte es sich u. a. zum Ziel, die Konstitution der Anlagerungsverbindungen von Carbäthoxy-methylen an Naphtalin aufzuklären.

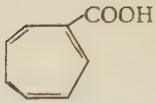
Bei der durch die analoge Umsetzung mit Benzol erhältlichen Norcaradiencarbonsäure erstreckten sich Versuche zur Konstitutionsaufklärung über fünf Jahrzehnte. A. W. K. De JONG (Lit. 20) sowie C. GRUNDMANN u. G. OTTMANN (Lit. 21) gelang die Darstellung von vier isomeren Cycloheptatriencarbonsäuren, die nach den zuletzt genannten Verfassern zur Norcaradiencarbonsäure in folgender Strukturbeziehung stehen sollten.



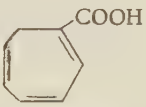
Norcaradien-carbonsäure



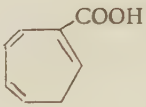
α-Cycloheptatrien-carbonsäure



β-Cycloheptatrien-carbonsäure

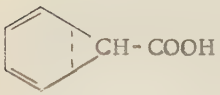


γ-Cycloheptatrien-carbonsäure

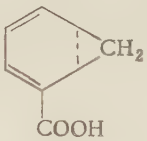


δ-Cycloheptatrien-carbonsäure

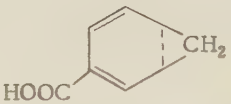
Einen weiteren Versuch, zur Klärung der Isomerie-Verhältnisse beizutragen, unternahm in neuerer Zeit W. v. E. DOERING (Lit. 22). Er konnte zeigen, dass die von seinen Vorgängern beschriebene δ-Säure ein Gemisch von β- und γ-Säure darstellt. Keinem der restlichen vier Isomeren, also auch nicht der Norcaradien-carbonsäure sollte Cyclopropan-Strukur zukommen. Durch pyrolytischen Abbau der Dienaddukte mit Acetylendicarbonester und gaschromatographische Aufarbeitung der Reaktionsprodukte konnte er folgende Strukturen wahrscheinlich machen:



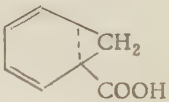
(I)



(II)



(III)



(IV)

Die Untersuchung der kernmagnetischen Resonanzen zeigt im Falle der

Säure I : ein H-Atom, das durch Koppelung mit zwei äquivalenten, benachbarten H-Atomen in ein Triplett gespalten ist.

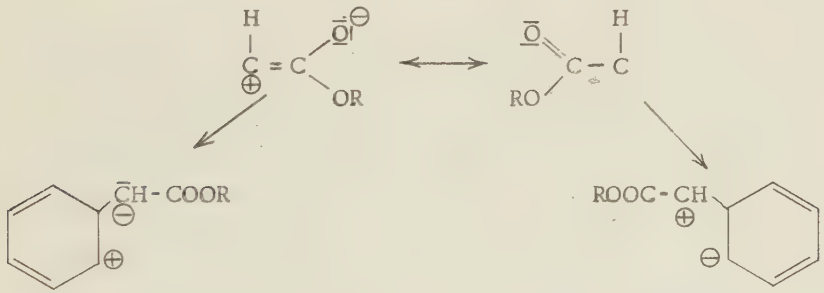
Säure II und III: zwei H-Atome, die in Tripletts gespalten sind.

Säure IV: zwei H-Atome, die durch Koppelung mit einem benachbarten H-Atom in Doubletts gespalten sind.

Das kernmagnetische Resonanz-Spektrum der vier isomeren Cycloheptatrien-carbonsäuren zeigt ausserdem grosse Ähnlichkeit mit dem Spektrum des unsubstituierten Kohlenwasserstoffs, des Cycloheptatriens (Lit. 22). Für ein Derivat des letzteren, den Enolester des Eucarvons, konnten E. J. COREY, H. J. BURKE u. W. A. REMERS (Lit. 23) mittels kernmagnetischer Resonanz die Beteiligung eines Cyclopropan-Ringes an der Struktur ausschliessen.

b.) Mechanismus der Umsetzung von Diazo-alkanen mit Aromaten.

Das Hauptziel dieser Arbeit war es, zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus der Umsetzung von Diazo-essigester mit aromatischen Kohlenwasserstoffen beizutragen. Für den Chemismus der Reaktion standen ein Zwei- und ein Dreizentren-Prozess zur Diskussion. Bei Annahme eines polaren Mechanismus bestanden theoretisch die Möglichkeiten eines elektrophilen oder, weniger wahrscheinlich, eines nucleophilen Primärakts im Rahmen eines Zweizentren-Prozesses:



Ein dritter Reaktionsweg wurde von G. M. BADGER (Lit. 24) diskutiert, der Diazo-essigester ebenso wie Ozon und Osmium-tetroxyd als echtes Doppelbindungsreagens betrachtet. Zusammen mit E. KOOYMAN u. I. KETELAAR (Lit. 25) sowie R. BROWN (Lit. 26) forderte er einen Dreizentrenprozess ohne polare Zwischenstufe, dem oben für die Reaktion der Olefine gegebenen Bild entsprechend. Für diese Annahme scheinen die Umsetzungen von Diazo-essigester mit 1,2-Benz-anthracen und mit Pyren zu sprechen;

Der Angriff des Methylen-Derivates soll also an der C=C-Bindung mit höchstem Doppelbindungscharakter erfolgen und nicht an den bei der elektrophilen Substitution bevorzugten Zentren höchster Elektronendichte (durch Pfeile gekennzeichnet). Die geringen Ausbeuten an den isolierten Reaktionsprodukten müssen jedoch einen Rückschluss auf den wahren Reaktionsmechanismus erschweren.

Ähnliches gilt auch für die Reaktionen von 1,2-Benz-anthracen oder Pyren mit Ozon: Die Kernbindung höchster Bindungsordnung wird zuerst angegriffen: die Reaktion findet nicht am Zentrum geringster Delokalisierungsenergie statt. J. P. WIBAUT (Lit. 27) versuchte jedoch, für die Ozonisierung einen elektrophilen Primärakt sicherzustellen, wenngleich die für elektrophile Katalysatoren zu erwartenden Beschleunigungseffekte gering waren.

II.) DIE UMSETZUNG DES DIAZO-ESSIGESTERS MIT NAPHTALIN UND SEINEN DERIVATEN

Für die vorliegende Untersuchung erschien die Wahl von Naphtalin-Derivaten besonders geeignet: E. BUCHNER u. S. HEDIGER (Lit. 28) berichten über die Umsetzung mit Naphtalin, dass der entstandene Benz-norcaradien-carbonester keine Neigung zur Umlagerung in einen Benz-cycloheptatrien-carbonester zeigt. — Die Siede- und Schmelzpunkte der als Ausgangsmaterialien dienenden Naphtalin-Derivate liegen so günstig, dass der Zerfall des Diazo-essigesters bequem thermisch durch Zutropfen bei 140-150° vorgenommen werden kann. — Die Schwierigkeiten der Abtrennung von dem als Nebenprodukt auftretenden Fumarsäure-diäthylester, die bei der Darstellung des Norcaradien-carbonesters infolge des ähnlichen Siedepunktes auftreten, fehlen bei den im Hochvakuum um mehr als 50° höher siedenden Benz-norcaradien-Derivaten. — Das Naphtalin-System besitzt den weiteren Vorteil, dass man den Einfluss von Substituenten durch Konkurrenz der Positionen des substituierten und unsubstituierten Kernes erkunden kann.

A.) NAPHTALIN

1.) Die Reaktion mit 1 Mol Diazo-essigester

a.) Reaktionsführung

Die Umsetzung erfolgte in Anlehnung an die Vorschrift von E. BUCHNER u. S. HEDIGER (Lit. 28). Einige wesentliche Änderungen führten zu einer Verdoppelung der Ausbeute: Es wurde sorgfältig auf die Reinheit der Ausgangsmaterialien sowie die Abwesenheit von Schwermetallspuren geachtet. Im

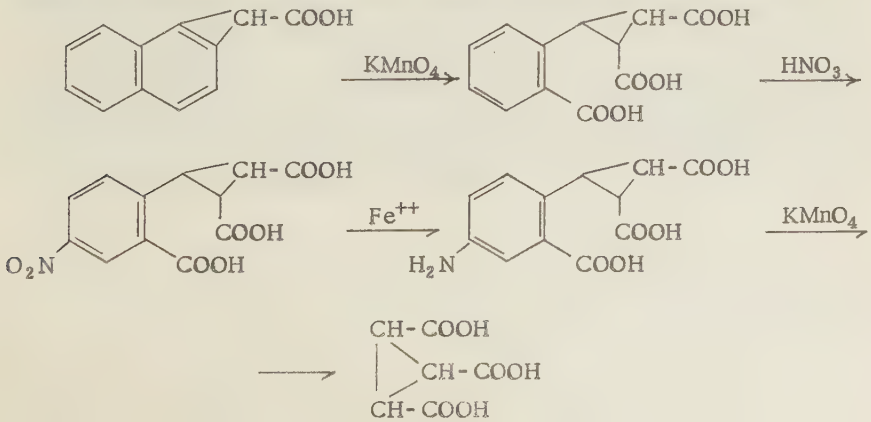
Gegensatz zur Reaktion mit Olefinen darf die Umsetzung von Aromaten mit Diazo-essigester nicht mit Kupfer katalysiert werden, die Dimerisation des Carbäthoxy-methylens tritt sonst ganz in den Vordergrund. Langsames Zutropfen des Diazo-essigesters in einen fünffachen Überschuss auf 140° vorerhitzten Naphtalins führte nur zu einer sehr kleinen Stationär-Konzentration an Carbäthoxy-methylen und drängte dessen Dimerisation zum Fumarsäure-diäthylester wirkungsvoll zurück. Der Hauptteil des überschüssigen Kohlenwasserstoffs wurde zweckmässig durch Auskristallisieren entfernt. Der Erfolg dieser Variationen bestand in einer Ausbeute-Erhöhung von 25% auf 58% d. Th. an Benznorcaradien-Rohester bzw. 52% an Reinester.

Die Reaktion des Naphtalins mit Diazo-essigester verläuft eindeutig. Die quantitative Infrarot-Untersuchung des Reaktionsgemisches gab kein Anzeichen für ein Vorhandensein von Naphtyl-essigester. Der zu 88% Benznorcaradien-enthaltende Rohester war durch geringe Mengen Diester (entstanden durch Addition von zwei Carbäthoxy-methylenen) verunreinigt, wie präparativ nachgewiesen werden konnte. Auch das bereits von E. BUCHNER (Lit. 28) berichtete Fehlen eines Cycloheptatrien-Umlagerungsproduktes im Rohester konnte bestätigt werden.

Auch die Umsetzung von Carbäthoxy-methylen mit dem durch einen schwächeren Doppelbindungs-Charakter ausgezeichneten Benzol führt nicht zur Bildung von Phenyl-essigester, wie die Infrarot-Untersuchung nach der thermischen Umsetzung im Autoklaven ergab.

b.) Struktur des primär erhaltenen Monoesters.

Die Verseifung des öligen Rohesters ergab 82% d. Th. einer Carbonsäure, die sich rückläufig mit Äthanol/Schwefelsäure wieder in den gleichen Ester überführen liess. Der Schmp. der Säure stimmt mit dem von E. BUCHNER (Lit. 28) angegebenen überein. Für die Konstitution wurde von letzterem auf Grund der Ergebnisse der Oxydation Norcaradien-Struktur vorgeschlagen:



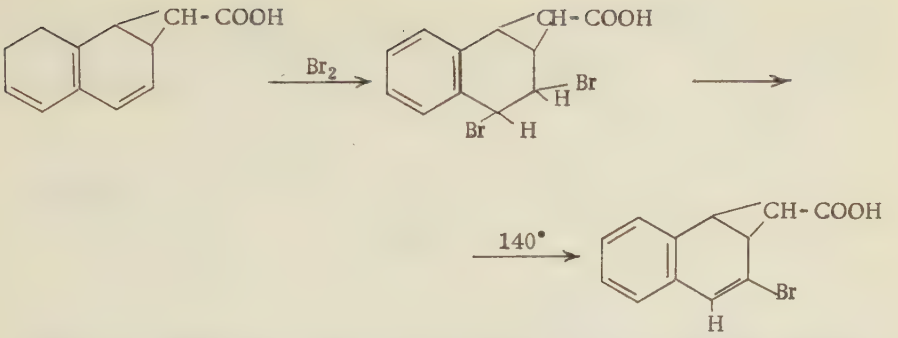
Allein diese Reaktionsfolge kann keinerlei Aussagen über das Vorliegen eines Dreiring-Systemes oder eines Cycloheptatrien-Ringes machen. Neuere Ergebnisse in der Cycloheptatrien-Norcaradien-Reihe (vgl. S. 5 f) zeigen einen leichten wechselseitigen Übergang und lassen an den Möglichkeiten einer chemischen Beweisführung zumindest in der Benzolreihe ernsthaft zweifeln. Oxydationsreaktionen führten dort zur Formulierung als Norcaradien-Derivat, Hydrierung und Bromierung, die das Vorliegen von drei Doppelbindungen zeigten, zur Annahme der Cycloheptatrien-Formel. Die Diels-Alder-Addukte leiten sich von der Norcaradien-Struktur ab. Auf Grund des kernmagnetischen Resonanzspektrums wurde schliesslich für das Primäraddukt aus Benzol und Carbäthoxymethylen Cycloheptatrien-Struktur postuliert (Lit. 22).

Für das Naphtalin-Addukt lassen jedoch die Ergebnisse der chemischen und physikalischen Beweisführung keinen Zweifel am Vorliegen eines Benz-norcaradien-Systems offen.

α) Chemische Beweisführung

Die katalytische Hydrierung führt zur Aufnahme von nur einem Mol Wasserstoff. Die Stabilität des Cyclopropan-Ringes gegen katalytisch erregten Wasserstoff ist nicht erstaunlich; sie besitzt Parallelen bei anderen Carboxyl-substituierten Dreiring-Derivaten. Nach R. W. KIERSTEDT (Lit. 30) werden sowohl Cyclopropan-1,1-dicarbonsäure als auch Cyclopropan-1,1,2-tricarbonsäure nicht mit Pt/H_2 hydriert. Trans-Chrysanthemum-monocarbonsäure wird nur an der Doppelbindung angegriffen (Lit. 31). Sabinen gibt mit Pt/H_2 THUJAN, erst mit Pd/H_2 wird auch der Dreiring geöffnet (Lit. 32).

Die Bromierung der Benz-norcaradien-carbonsäure geht schon in der Kälte rasch vonstatten, bricht nach Aufnahme eines Moläquivalents ab und ist ausgezeichnet für eine titrimetrische Bestimmung der Benz-norcaradien-Derivate geeignet. Das Dibromid dieses Naphtalin-Abkömmlings teilt zwar mit der dibromierten Cycloheptatrien-carbonsäure die Bereitschaft, Bromwasserstoff abzuspalten, doch führt diese Eliminierung zu gänzlich verschiedenen Reaktionsprodukten. A. W. JOHNSON (Lit. 33) gelangte auf diesem Wege zu einem in polaren Lösungsmitteln unlöslichen Monobromid, dem er Tropylium-Struktur zuordnete. Bei der HBr-Abspaltung aus dem Dibromid der Benz-norcaradien-carbonsäure entsteht in 70-80proz. Ausbeute eine in unpolaren Lösungsmitteln lösliche Brom-benz-norcaradien-carbonsäure:

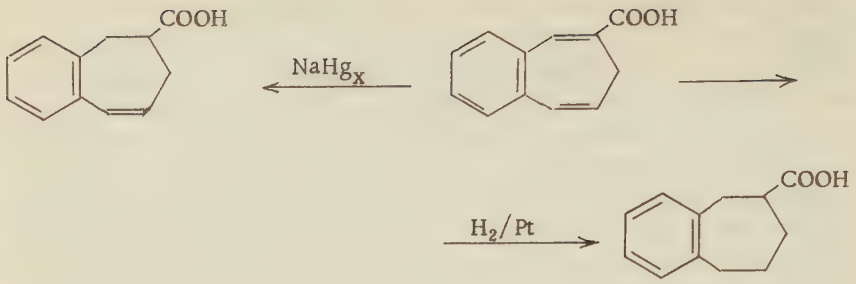


Für den olefinischen Charakter nur einer C=C-Bindung im Benz-norcaradien-carbonester spricht auch die weiter unten beschriebene Zweitaddition des Carbäthoxy-methylens, die zu dem vicinalen Dicyclopropan-Derivat führt.

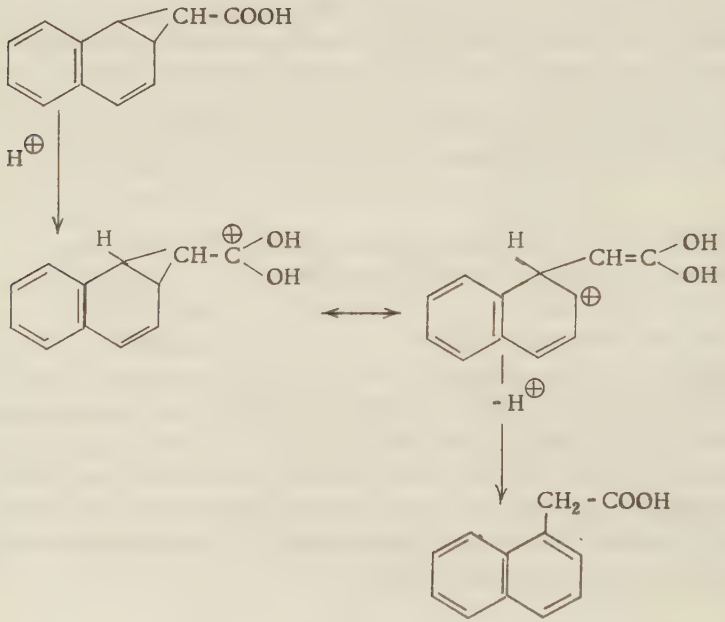
K. ALDER (Lit. 34) u. W. v. E. DOERING (Lit. 22) konnten die isomeren Norcaradien-Cycloheptatrien-carbonsäuren mit Acetylen-dicarbonester in Diels-Alder-Reaktionen umsetzen. Entsprechende Synthesen in der Benz-norcaradien-Reihe mit Malein-anhydrid, Acetylen-dicarbonester, Azoester oder Tetracyano-äthylen gelangen hier nicht. Wie neuere Untersuchungen zeigen, reagiert auch Vinyl-cyclopropan nicht mit Malein-anhydrid (Lit. 36).

Bei 260° gelingt die Isomerisierung des Benz-norcaradien-carbonesters zum entsprechenden Benz-cycloheptatrien-Derivat in 70proz. Ausbeute:

Die Hydrierung der Benz-cycloheptatrien-carbonsäure mit Pt/H_2 führt in einem Zug glatt zum Tetrahydro-Derivat. Bei Wahl von Na/Hg_x als Reduktionsmittel bleibt die Wasserstoffanlagerung nach Aufnahme von einem Mol stehen, wobei vermutlich die Zimtsäure-Doppelbindung hydriert wird. Bei der Bromierung, die sofort zur Abspaltung von Bromwasserstoff führt, konnte kein kristallisiertes Derivat gefasst werden. Weder die Carbonsäure noch der Ester reagieren mit Malein-anhydrid oder Tetracyano-äthylen.

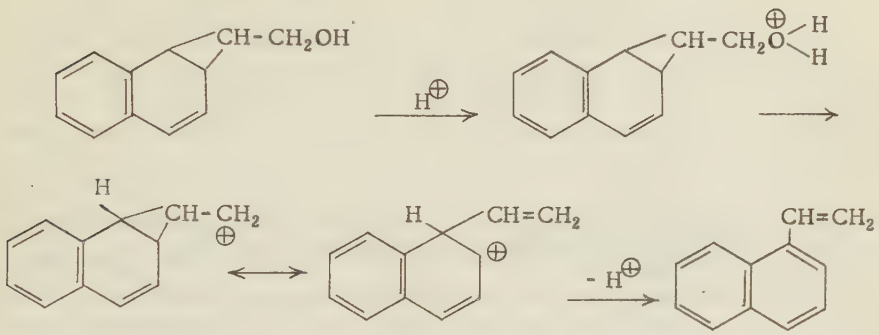


Bemerkenswert ist die Neigung der Benz-norcaradien-carbonsäure zur säurekatalysierten Isomerisierung in das aromatische System. Diese Umlagerung führt in siedendem Essigsäureanhydrid unter Katalyse mit Schwefelsäure in 70-75proz. Ausbeute zur 1-Naphtyl-essigsäure, identisch mit dem Produkt unabhängiger Synthese. Unter den Bedingungen dieser Isomerisierung wird die Benz-cycloheptatrien-carbonsäure nicht mehr verändert. Die Formulierung der säurekatalysierten Aromatisierung deutet bereits den Chemismus an:



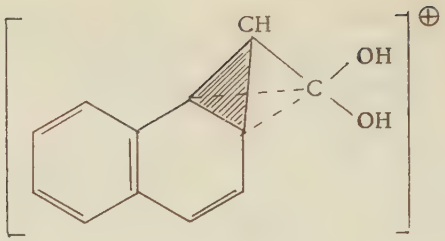
Noch um ein Vielfaches grösser ist die Neigung zur Aromatisierung bei dem Alkohol, der durch $LiAlH_4$-Reduktion des Benz-norcaradien-esters erhalten wird. Schon beim Schütteln mit verdünnten Mineralsäuren oder beim Versuch

der Bereitung des Tosylates erfolgt rasche, quantitative Umlagerung zum Vinyl-1-naphtalin. Unter den gleichen Reaktionsbedingungen ist der aus Benz-cyclo-heptatrien-carbonester gewonnene Alkohol stabil.



Beide Reaktionsmechanismen sind in Bezug auf die Folge der Stufen vereinfacht dargestellt. Nach Untersuchungen von J. D. ROBERTS (Lit. 37) ist das Cyclopropyl-methyl-Carboniumion derart stabilisiert, dass bei symmetrischer Substitution alle vier C-Atome eines Tetraeder-Gerüstes die positive Ladung zu gleichen Teilen beherbergen. Nach M. J. S. DEWAR (Lit. 37) kann man diese ungewöhnlichen Bindungsbeziehungen mit Hilfe der Molekular-Orbital-Theorie erklären, wenn man annimmt, dass alle C-Atome die gewohnten sp^3-Orbitals betätigen und die CH-Gruppe durch σ-Bindungen mit den drei Methylen-Gruppen verknüpft ist. Die C-Atome der CH_2-Gruppen müssen dann durch eine Dreizentren-Bindung miteinander verbunden sein, die durch Überlappung der drei überzähligen sp^3-Orbitals zustande kommt.

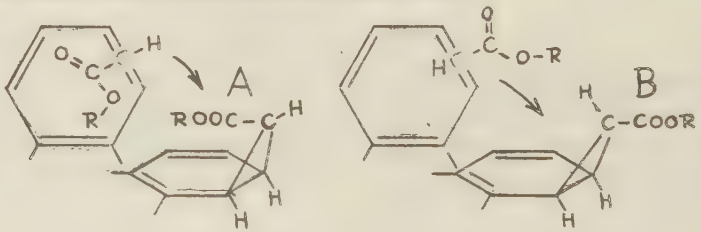
Eine gleichartige Bindungsbeziehung des Cyclopropyl-methyl-Carboniumions zu zwei anderen Kohlenstoffatomen des Cyclopropanringes wäre im Falle der oben beschriebenen Umlagerungen aus sterischen Gründen nur bei den Formen möglich, die die Carboxyl- bzw. CH_2OH-Gruppe in trans-Stellung (vgl. unten) tragen:



Im Gegensatz zum nichtklassischen Cyclopropylmethyl-Kation selbst ist hier das Schicksal eindeutig: Eliminierung zum Naphtalin-Abkömmling.

Ein weiterer überzeugender Beweis der Norcaradien-Struktur des Primäradduktes aus der Umsetzung von Naphtalin mit Diazo-essigester gelang A. FREDGA (Lit. 35). Er konnte die Benz-norcaradien-carbonsäure in optische Antipoden spalten; nur die Norcaradien-Verbindung, nicht aber die Benz-cycloheptatrien-carbonsäure besitzt ein asymmetrisches Kohlenstoffatom.

Die Benz-norcaradien-carbonsäure verfügt über drei Asymmetriezentren, von denen zwei zwangsläufig gekoppelt sind (Bildung des dreigliedrigen Ringes). Man wird nicht fehlgehen in der Vermutung, dass bei der Umsetzung des Carbäthoxy-methylens mit Naphtalin, die zu einem einheitlichen Benz-norcaradien-carbonester führt, die Orientierung stets gleichartig erfolgt, entweder mit dem Carboxyl nach „innen" oder nach „aussen", vom sechsgliedrigen Ring aus gesehen. Vom sterischen Ablauf der Dien-Synthese weiss man, dass sich die Komponenten zunächst dem Prinzip der maximalen Elektronendichte folgend orientieren und übereinanderlagern. Ohne das mit einer konkreten Vorstellung, π-Komplex oder electron-transfer-Komplex, deuten zu wollen, würde eine solche der Reaktion vorausgehende Wechselwirkung nach A zur „Carboxyl-Innen"-Form führen. Diktieren dagegen nur sterische Faktoren, wird die nach B gekennzeichnete Anlagerungsweise bevorzugt sein:

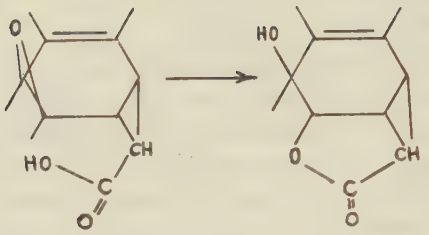


Alle chemischen Befunde deuten darauf hin, dass die Carboxyl-Gruppe des Benz-norcaradien-carbonesters in Bezug auf ihre Stellung zum Ringsystem in der Aussenform vorliegt:

Nach R. P. LINSTEAD (Lit. 38) u. L. F. FIESER (Lit. 39) sind sowohl Ozonisierung als auch nachfolgende Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in neutralem Medium Reaktionsfolgen, bei denen sterische Veränderungen nicht zu erwarten sind. Bei dem Analogiefall der geometrischen Isomerie der Phenyl-cyclopropan-carbonsäuren, erhalten durch Umsetzung von Diazo-essigester mit Styrol (Lit. 40), gelang tatsächlich ein überzeugender Strukturbeweis der beiden Isomeren durch diesen Abbau: L. de WAAL u. G. W. PEROLD (Lit. 40) konnten in guten Ausbeuten die Cyclopropan- cis- bzw. -trans-dicarbonsäuren erhalten. Nach der $KMnO_4$-Oxydation in Aceton bzw. Ozonisation und nachfolgenden Oxydation in neutralem Medium fällt bei der Benz-norcaradien-carbonsäure die gleiche 1-(o-Carboxyphenyl)-cyclopropan-2,3-dicarbonsäure in 65 bzw. 62proz. Ausbeute an. Sie kann unzersetzt im Hochvakuum bei 190-200°/0.005 mm destilliert werden und ist nicht in ein Anhydrid überführbar.

Die erschöpfende Ozonisation der Benz-norcaradien-carbonsäure und nachfolgende Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in neutralem Medium führt zur gleichen Cyclopropan-1,2,3-tricarbonsäure, die auch durch Umsetzung von Fumarsäure-diäthyl-ester und Diazo-essigester über das Pyrazolin-Addukt erhalten werden kann (Lit. 41). Ihre Konstitution konnte von W. H. PERKIN (Lit. 42) als die der trans-Form sicher gestellt werden. Bei diesem Abbau sind die Ausbeute (49% anstelle von weniger als 1%) und vor allem weitgehende Sicherheit vor Umlagerungen, die den exakten sterischen Nachweis der Carboxyl-Gruppe illusorisch machen würden, wesentliche Vorteile vor der Darstellung nach E. BUCHNER (vgl. S. 9). Dass man die cis-Cyclopropan-1,2,3-tricarbonsäure nicht kennt, zwingt allerdings zu einer gewissen Reserve. Die geringe Bereitschaft von Gliedern des Cyclopropan-Ringes, die Koordinationszahl von 4 auf 3 zu vermindern, lässt jedoch hoffen, dass sich die Isomerisierung der cis- zur trans-Säure nicht allzu leicht vollzieht.

Der Versuch zur Darstellung des Bromlactons aus dem Natriumsalz des Dibromids der Benz-norcaradien-carbonsäure, dessen Bildung nur aus der cis-Form möglich sein sollte, führte zu keinem Erfolg. Ebenso wenig glückte die Bildung eines Oxylactons aus dem Epoxyd des Benz-norcaradien-carbonesters. Allerdings ist die Beweiskraft dieser negativen Befunde nur begrenzt.



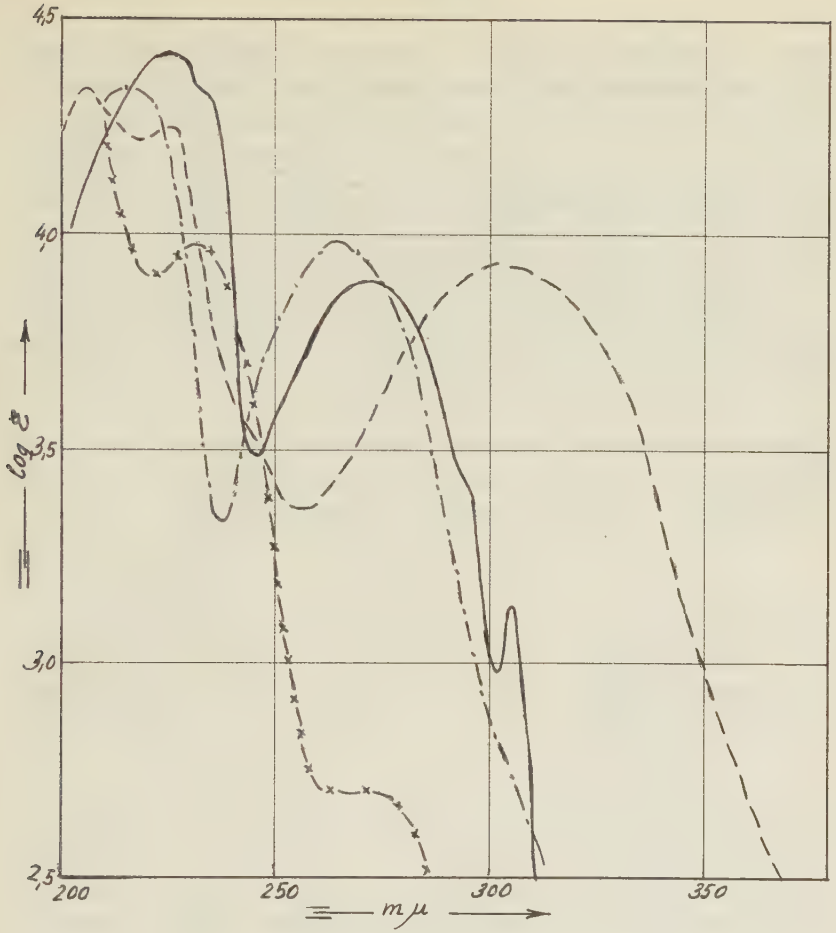
Ein Benz-norcaradien-Abkömmling, der im Cyclopropanring eine Methyl- statt einer Carboxylgruppe trägt, sollte durch Ozon zur Methyl-cyclopropan-dicarbonsäure abgebaut werden. Von dieser sind die beiden stereoisomeren Formen mit cis-ständigen Carboxylen bekannt. Die Isolierung der trans-Methyl-verbindung würde hier als Beweis für die „Carboxyl-Aussen"-Addition grösseres Gewicht besitzen.

Meine Bemühungen, die Carbinolgruppe der S. 12 beschriebenen Verbindung in ein Methyl überzuführen, scheiterten an dem extrem leichten säurekatalysierten Übergang in die Naphtalinreihe. Versuche, von der Benz-norcaradien-carbonsäure nach der Stevens-McFadyen-Methode oder durch Reduktion des N-Methylanilids mit $LiAlH_4$ zum Aldehyd und von dort mittels Wolff-Kishner-Reduktion zur Methyl-Verbindung zu gelangen, scheiterten schon auf der ersten Stufe.

β) Physikalische Beweisführung.

Bemerkenswert ist die Ähnlichkeit der UV-Spektren der Benz-norcaradien-carbonsäure und des 1,2-Dihydro-naphtalins; sie betont die Analogie in den chromophoren Systemen. Ein charakteristischer Unterschied liegt in der bathochromen Verschiebung des kurzwelligen Maximums unter dem Einfluss der zusätzlichen „Konjugation" mit dem Cyclopropan-Ring. Bekanntlich sind die „bent bonds" des dreigliedrigen Ringes zur Wechselwirkung mit benachbarten π-Systemen befähigt. Besonders eindrucksvoll ist z. B. der Vergleich der UV-Hauptabsorptionen der folgenden, von M. T. ROGERS (Lit. 45) und F. A. MATSEN (Lit. 46) untersuchten Verbindungen:

Äthylbenzol	λ_{max}	206 mμ	ε 32 000
Cyclopropyl-benzol	λ_{max}	220 mμ	ε 8400
Styrol	λ_{max}	245 mμ	ε 16 000



——— Benz-norcaradien-carbonsäure

—·— 1,2-Dihydronaphthalin

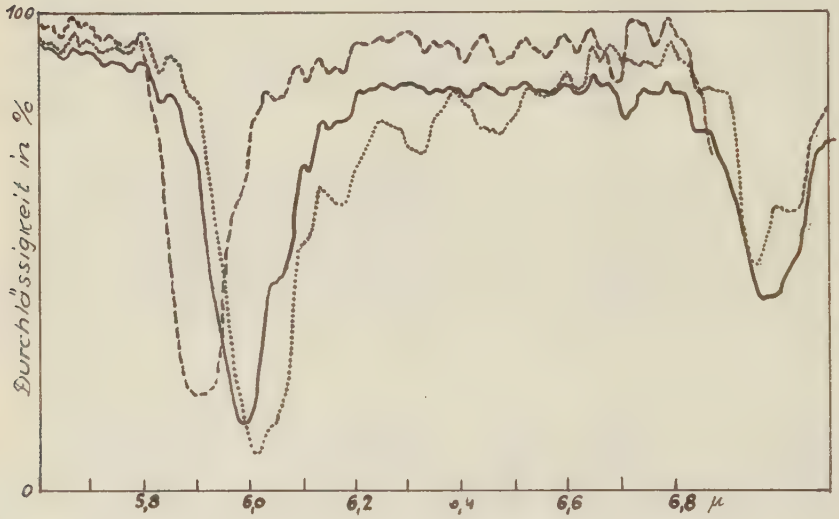
– – – – Benz-cycloheptatrien-carbonsäure

— × — 1,2-Carboxy-methylen-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin

Lsm. Äthanol

Im UV-Spektrum der Benz-cycloheptatrien-carbonsäure treten grössere Unterschiede auf, die Hauptabsorption ist, wie erwartet, nach längeren Wellenlängen verschoben. Nach der Hydrierung geht die Verschiebung wieder zurück.

Ähnlich wichtige Aufschlüsse ergeben die IR-Spektren. Die Carbonylbande der Benz-norcaradien-carbonsäure liegt in ihrer Absorption zwischen der Benz-cycloheptatrien-carbonsäure und ihrer hydrierten Verbindung. Diese Tatsachen lassen sich zwanglos mit einer „weicheren" Carbonyl-Gruppe deuten, wie sie bei der Konjugation mit einer Doppelbindung oder einem Cyclopropan-Ring vorliegen würde. Die Verschiebung der Carbonylbande bei Konjugation mit einer C=C-Doppelbindung bzw. einem Cyclopropanring wird in der Literatur mit >0.6 μ (Lit. 43) resp. 0.8-1.0 μ (Lit. 44) angegeben.



---- Benz—cyclohepten-carbonsäure

——— Benz—norcaradien-carbonsäure

------ Benz—cycloheptatrien-carbonsäure

Dass bei den Benz-norcaradien-Derivaten im IR-Spektrum keine „Cyclopropan-Banden" auftreten, braucht nicht unbedingt mit dem Fehlen eines Dreiringes gewertet zu werden. H. LANKELMA (Lit. 47) berichtet über spezifische Banden von einigen untersuchten Cyclopropan-Derivaten bei 9.75 und 11.55 μ. In späteren Untersuchungen konnten C. BOORD (Lit. 48) A. R. COLE (Lit. 49) sowie S. C. BUNCE (Lit. 50) das zuerst angegebene Maximum bestätigen, das zweite jedoch wurde in seiner Spezifität sehr angezweifelt. A. R. COLE (Lit. 49) erkannte darüber hinaus, dass wenn Sauerstoff enthaltende Substituenten vorhanden sind, auch für das erste Maximum kein eindeutiger Bereich mehr anzugeben ist. V. SLABEY (Lit. 51) stellte fest, dass schon bei Halogen-Substitution die „Cyclopropan-Banden" um 0.3 μ nach kürzeren Wellenlängen verschoben sein können. Wie in vorliegender Untersuchung gezeigt werden konnte, fehlen diese „spezifischen Banden" selbst bei so sicheren Dreiring-Verbindungen wie der Cyclopropan-1,2,3-tricarbonsäure, der Benz-norcaren-carbonsäure und der weiter unten erwähnten Dicyclopropyl-tetracarbonsäure (IR-Spektren s. Anhang).

2.) Die Reaktion mit 2 Mol Diazo-essigester

Eine Zweianlagerung von Methylen-Derivaten an aromatische Verbindungen war bislang unbekannt. Ihr Fehlen bildete ein wesentliches Argument I. WIBAUTs (Lit. 27), dass a priori die Verhältnisse bei der Umsetzung von Diazo-essigester mit Aromaten verschieden sein müssten von denen der langsamen Erst- und schnellen Zweit- und Dritt-Ozonisation des Benzols.

Nach der Reaktion von Naphtalin mit Diazo-essigester erhält man bei der HV-Destillation des Rohproduktes zwei nicht sehr scharf trennbare Fraktionen. Durch sorgfältige Aufarbeitung des etwa 40° höher als die Hauptfraktion übergehenden Öles kann man bei einem Normalansatz in 5-8proz. Reinausbeute zwei isomere Dicarbonsäuren isolieren, die durch Zweitaddition von Carbäthoxy-methylen gebildet wurden. Durch Infrarot-Analyse lässt sich zeigen, dass das Gemisch der Dicarbonester sogar zu 17% d. Th. entstanden ist. Dieser beachtliche Wert lässt angesichts des grossen Naphtalin-Überschusses kaum einen Zweifel daran, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der Zweitaddition grösser ist als die der ersten; überschlagsmässige Berechnung weist auf einen 8-10fachen Vorzug.

Die Ausbeute an den Dicarbonestern lässt sich steigern, wenn man einen weniger grossen Überschuss an Kohlenwasserstoff anwendet als im Normalansatz angegeben. Bei der nochmaligen Umsetzung von bereits isoliertem Benz-norcaradien-carbonester mit Diazo-essigester erhält man ohne Katalysatorzusatz bis zu 40% an Dicarbonester, bezogen auf eingesetzten Diazo-ester. Durch Zugabe von metallischem Kupfer gelingt es, die Reaktionstemperatur auf ca 100°

herunterzusetzen und die Ausbeute auf 55-60% d. Th. zu steigern. Dieser metallkatalytische Effekt steht im Einklang mit Erfahrungen bei Reaktionen von Olefinen mit Diazo-alkanen (Lit. 18).

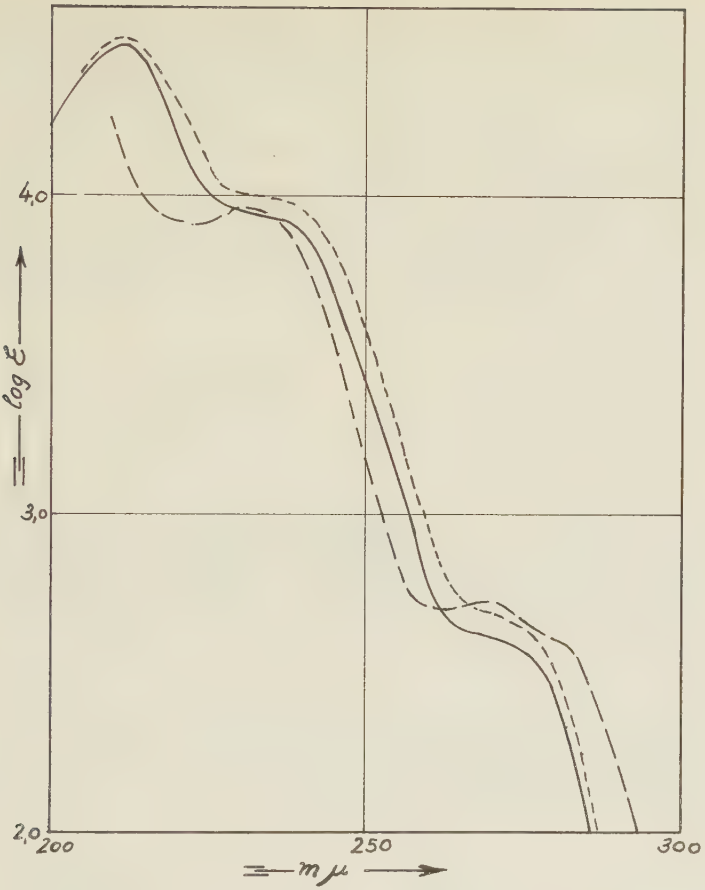
Es gelang trotz sorgfältiger Versuche nicht, auch den im zweiten Kern angegriffenen Diester zu isolieren. Bei der Reaktion von Diazo-essigester und Styrol konnte ebenfalls nur ein Gemisch der isomeren Phenyl-cyclopropan-monocarbonester in 85proz. Ausbeute isoliert werden (Lit. 40). In beiden Fällen läuft also die Reaktion des Carbäthoxy-methylens mit der olefinischen Doppelbindung dem Angriff auf den Benzolkern den Rang ab.

a.) Trennung der Isomeren

Die Isolierung der reinen Komponenten der 2. HV-Fraktion nach der Umsetzung von Diazo-essigester mit Naphtalin erfolgte durch Tieftemperatur-Kristallisation der Hauptmenge des Esters I (27%), Verseifen des flüssigen Estergemisches und fraktionierte Kristallisation (17% Säure I vom Schmp. 279-280° und 5% Säure II vom Schmp. 270-271°). Beide Dicarbonsäuren lassen sich nachträglich wieder mit Äthanol in die ursprünglich im Rohester enthaltenen Diäthylester überführen; während der Aufarbeitung kann also keine Umlagerung erfolgt sein.

b.) Konstitution der isomeren Dicarbonsäuren.

Bei den Diaddukten der Anlagerung von Diazo-essigester an Naphtalin handelt es sich um die vicinalen Dicyclopropan-Verbindungen (1,2,3,4-Bis-carboxy-methylen-1,2,3,4-tetrahydronaphtaline), die je nach der Lage der Dreiringe zueinander im Verhältnis der cis-trans-Isomerie stehen. Wenn man annimmt, dass sich die Anlagerung des Carbäthoxy-methylens stets „Carboxyl-aussen" vollzieht (vgl. S. 14), sind nur folgende beiden diastereomeren Diaddukte zu erwarten:



——— cis-1,2,3,4-Bis-carbäthoxy-methylen-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin

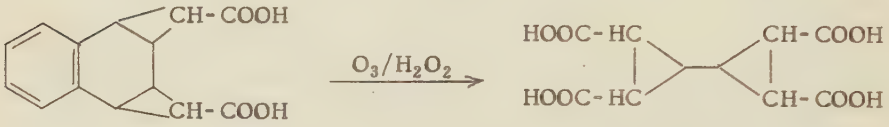
– – – trans-1,2,3,4-Bis-carbäthoxy-methylen-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin

— — 1,2-Carboxy-methylen-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin

Lsm. Äthanol

Dass die olefinische Doppelbindung des primär entstandenen Benz-norcaradien-carbonesters erneut mit einer weiteren Molekel Carbäthoxy-methylen in Reaktion getreten ist, konnte wie folgt bewiesen werden:

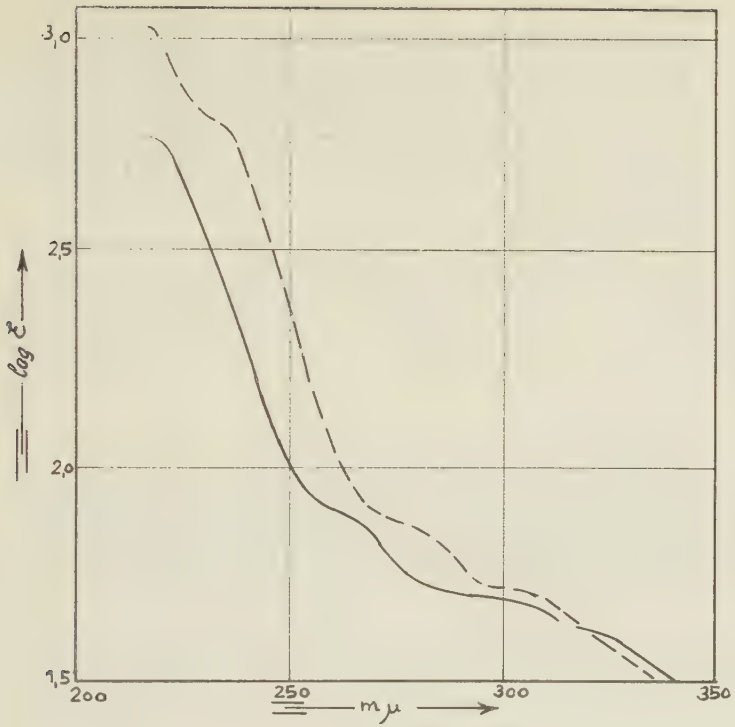
1.) Beide Dicarbonsäuren addieren nicht mehr Brom oder katalytisch erregten Wasserstoff.
2.) Sie werden nicht mehr von $KMnO_4$ oxydiert.
3.) Durch erschöpfende Ozonisation des Esters I konnte als Abbauprodukt eine in der Literatur noch nicht beschriebene Dicyclopropyl-tetracarbonsäure isoliert werden:



4.) Das UV-Spektrum beider Dicarbonsäuren bzw. Ester zeigt grosse Ähnlichkeit mit dem Spektrum des Hydrierungsproduktes der Benz-norcaradien-carbonsäure. Zum Tetralin treten allerdings grössere Unterschiede auf bezüglich des chromophoren Systemes; UV-Spektrum s. S. 21.

Im Verlaufe dieser Arbeit trat eine lückenlose Reihe verwandter chromophorer Systeme auf. Der Vergleich ihrer UV-Hauptabsorptionen zeigt eindrucksvoll die Abnahme der Konjugationsbeziehungen zum Benzolkern beim Austausch einer Doppelbindung gegen den Kohlenstoff-Dreiring.

Verbindung	λ_{max} (mμ)	log ε	in Konj. m. d. Benzolkern
Benz-cycloheptatrien-carbonsäure	302.5	3.93	zwei C=C
Benz-norcaradien-carbonsäure	272.5	3.90	eine C=C, ein Dreiring
Benz-dicyclopropyl-dicarbonsäure	272.5	2.71	zwei Dreiringe
1.2-Dihydronaphtalin	265.0	3.98	eine C=C
Benz-norcaren-carbonsäure	232.5	3.97	ein Dreiring



——— 1,1'-Dicyclopropyl-2',3,2',3'-tetracarbonsäure

— — — 1-Methyl-1,1'-dicyclopropyl-2,3,2',3'-tetracarbonsäure

Lsm. Äthanol

Der Konfigurationsbeweis der isomeren cis-trans-Dicarbonsäuren gelang durch optische Aktivierung. Die Säure I gibt in wässrigem Alkohol ein Cinchoninsalz, die nach mehrmaligem Umlösen freigesetzte Dicarbonsäure zeigt $[\alpha]_D^{26} = +35.4°$ in abs. Äthanol. Die in geringerer Menge im Reaktionsprodukt enthaltene zweite Dicarbonsäure liess sich unter identischen Spaltungsbedingungen mit Cinchonin nicht in ihre Antipoden zerlegen. Ihr wird deshalb die cis, meso-Form zugeschrieben.

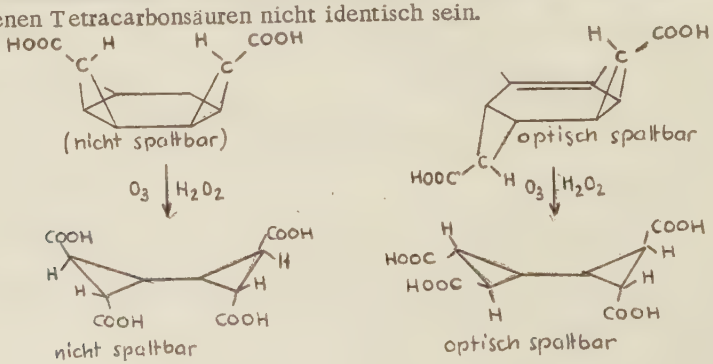
Die trans-Dicarbonsäure lässt sich in Acetanhydrid-Schwefelsäure nicht zur Naphtylen-diessigsäure umlagern. Für grössere Stabilität des Dreiring-Systemes spricht auch der durch $LiAlH_4$-Reduktion erhältliche Dialkohol, der durch Behandlung mit verdünnten Säuren nicht mehr aromatisiert werden kann.

c.) Dicyclopropyl-tetracarbonsäure

Nach der erschöpfenden Ozonisation des Dimethylesters der trans-Dicarbonsäure und neutraler Spaltung des Triozonids mit Wasserstoffperoxyd erhält man eine Dicyclopropyl-tetracarbonsäure bzw. ihren Dimethylester. Diese noch nicht beschriebenen Verbindungen sind stabil gegen Brom und $KMnO_4$.

Das UV-Spektrum dieser vicinalen Dicyclopropyl-Abkömmlinge zeigt erwartungsgemäss kein Maximum vor 210 mμ. Nach R. EASTMAN (Lit. 52) können zwei Cyclopropan-Ringe nicht zueinander in Konjugation treten. Die Hauptabsorption sollte also in einem ähnlichen Bereich wie das der einfachen Cyclopropan-Derivate liegen. Die untere Messgrenze des zur Verfügung stehenden UV-Spektrografen lag bei 210 mμ.

Das „Carboxyl-Aussen"-Prinzip der Addition bedingt eine zwangsläufige trans-Konfiguration der dem gleichen Cyclopropankern angehörenden Carboxyle in den Abbausäuren. Demnach sollten die aus der cis- bzw. trans-Dicarbonsäure erhaltenen Tetracarbonsäuren nicht identisch sein.



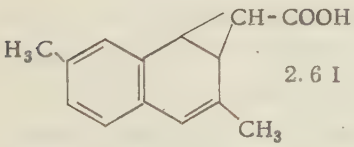
d.) Quantitative Isomeren-Verhältnisse

Schon bei der präparativen Aufarbeitung der 2. HV-Fraktion nach der Umsetzung von Naphtalin mit Diazo-essigester zeigte sich ein Mehr des trans-Dicarbonesters vor der cis-Verbindung. Der Verlauf der Carbäthoxy-methylen-Addition wird offensichtlich vornehmlich von sterischen Gründen diktiert; die Bildung der trans-Form war daher als bevorzugt zu erwarten. Ein exaktes Ergebnis der quantitativen Isomeren-Verhältnisse brachte die Infrarot-Analyse:

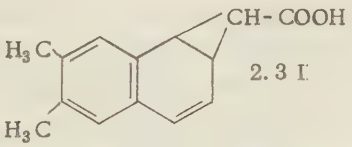
Verbindung	Schmp.	Gehalt (2. HV-Fraktion)	Gehalt (Rohprodukt)
trans-Dicarbonester	87-87.5	63%	12%
cis-Dicarbonester	59-60°	24%	5%

B.) METHYLSUBSTITUIERTE NAPHTALINE

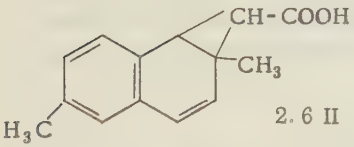
Bei der Wahl von Methyl-naphtalinen für die Umsetzung mit Carbäthoxy-methylen war der Gedanke bestimmend, Kohlenwasserstoffe zu finden, die bei der Reaktion möglichst wenig Strukturisomere ergeben. Unter der Voraussetzung, dass keine Umlagerung der primär entstandenen Benz-norcaradien-carbonester eintritt, sollte man im Monoaddukt der Umsetzungen von 2,3-Dimethyl-naphtalin und 2,6-Dimethyl-naphtalin nur jeweils das Auftreten von zwei Strukturisomeren erwarten, wenn man aufgrund der Resultate beim Naphtalin darauf verzichtet, mit einer Anlagerung an die 2,3-Positionen zu rechnen.



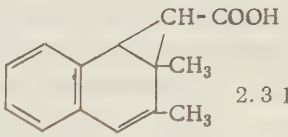
2.6 I



2.3 I

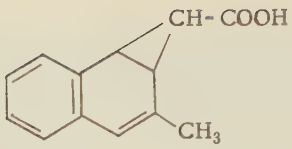


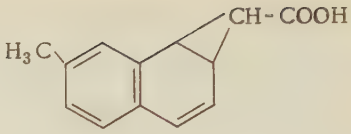
2.6 II

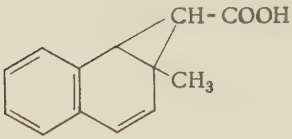


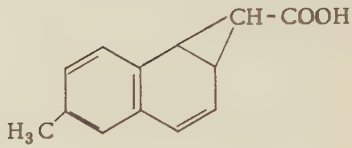
2.3 II

Bei der Umsetzung des 2-Methyl-naphtalins mit Diazo-essigester sind bereits 4 Strukturisomere obiger Art zu erwarten

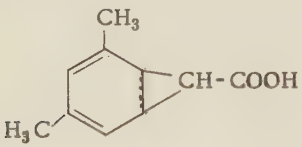


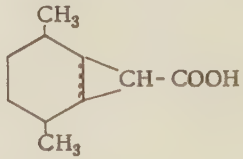






Je ein Produkt aus allen drei Naphtalin-Derivaten besitzt ein quartäres Kohlenstoff-Atom am Cyclopropan-Ring. BUCHNER berichtet (Lit. 53), dass die Anlagerung von Diazo-essigester an Methylderivate des Benzols immer so erfolgt, dass die Methylgruppe nicht Substituent des Cyclopropan-Ringes wird. Bei Wahl von m- oder p-Xylol wurden als Primär-Addukte ausschliesslich gefasst:





Mit Mesitylen als aromatischer Komponente fand E. BUCHNER keine Norcaradien-carbonsäure, sondern nur noch unter starker Ausbeute-Verminderung eine hierzu isomere Trimethyl-cycloheptatrien-carbonsäure.

Die weiter unten beschriebenen Resultate zeigen, dass ein solches Verbot der Addition an eine Methyl-tragende C-C-Bindung nicht existiert. Es sei darauf hingewiesen, dass bei E. BUCHNER die Ausbeuten an Reinprodukten gering waren. Eine gründliche Untersuchung der Rohprodukte könnte sehr wohl die fehlenden Isomeren an den Tag bringen.

1.) Isolierung und Trennung der Isomeren

Die Aufarbeitung der anfallenden Estergemische war mit nicht unbeträchtlichen Schwierigkeiten verbunden; wie zu erwarten, besassen die isomeren Ester oder Säuren desselben Naphtalin-Derivates sehr ähnliche physikalische und chemische Eigenschaften. Mit unterschiedlichem Erfolg wurde versucht:

a.) Trennung durch fraktionierte Kristallisation der Ester
b.) Trennung durch fraktionierte Verseifung der Ester
c.) Trennung durch fraktionierte Fällung der Säuren
d.) Trennung durch fraktionierte Kristallisation der Alkali- und Erdalkalisalze
e.) Trennung durch fraktionierte Kristallisation der Säuren
f.) Trennung durch Chromatographie der Ester
g.) Trennung durch Chromatographie der Säuren
h.) Trennung durch fraktionierte Destillation der Ester
i.) Trennung über die Säureamide und -anilide
k.) Trennung durch fraktionierte Kristallisation der Bromide.

Die Tabelle orientiert über die jeweils verwendeten Methoden. Die dort angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf den Rohester. Der Fehlbetrag gegen 100% kennzeichnet jeweils die Schwierigkeiten bei der Trennungsoperation.

Ausgangsmaterial	Trennungsmethoden	Schmp. d. Carbonsäure	Rein
2,6-Dimethyl-naphtalin	a b c d e	I : 195-197°	58%
		II : 170-171°	2%
		III : 190-191°	2%
2,3-Dimethyl-naphtalin	b c d e	I : 181-181.5°	14%
		II : 143-144°	3%
2-Methyl-naphtalin		I : 194-195°	12%

Die Trennung durch Chromatographie der Säuren verlief ohne Erfolg. Die Chromatographie der Ester zeigte den grossen Nachteil, dass die farblosen Gemische auch im UV-Licht keine Fluoreszens zeigten und die Ausbeuten an Reinsubstanzen verglichen mit dem Zeitaufwand zu gering waren. Keinerlei Trenneffekte wurden erzielt durch fraktionierte Destillation im Hochvakuum, über Säureamide und -anilide und durch fraktionierte Kristallisation der Bromide.

Die Isomeren sind als flüssige Ester oder in Lösung mehr oder minder autoxydabel. G. O. SCHENCK (Lit. 54) konnte bei den Norcaradien-Verbindungen die Bildung von Endo-peroxyden nachweisen. — Die Verharzung, die bei den Umsetzungen, der Hochvakuum-Destillation und der Aufarbeitung auftrat, konnte weitgehend, aber nicht vollständig, durch teilweises Arbeiten in Stickstoff-Atmosphäre zurückgedrängt werden.

2.) Konstitution der methylierten Benz-norcaradien-carbonsäuren

a.) Oxydativer Abbau und Derivatbildung

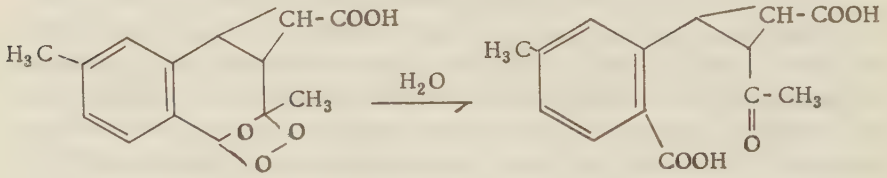
Klare Strukturbeweise der entstandenen Benz-norcaradien-Isomeren gelangen durch Oxydationsreaktionen, die je nach der Stellung der Methylgruppen zu Tricarbonsäuren oder Keto-dicarbonsäuren führten (Schema I u. II).

Das einzige isolierte 2-Methyl-carboxymethylen-dihydronaphtalin erwies sich als im methylsubstituierten Benzolkern angegriffen (Schema III).

Bei der Oxydation der methylsubstituierten Benz-norcaradien-carbonsäuren erwies sich die Anwendung von $KMnO_4$ in alkalischer, saurer oder Aceton-Lösung als unzweckmässig. In allen drei Fällen fiel ein Säuregemisch mit zum Teil aufoxydierten Methylgruppen an. Eine Trennung erwies sich als schwierig, da die Reinheit aller einen hohen Zersetzungspunkt besitzenden Polycarbonsäuren schwer zu kontrollieren war. Bei der Oxydation des 2,6-Dimethyl-3,4-carboxymethylen-3,4-dihydronaphtalins konnte die Keto-tricarbonsäure in 6proz. Ausbeute rein isoliert werden. Die Analyse einer bei der Oxydation von 2,3-Dimethyl-7,8-carboxymethylen-2,8-dihydronaphtalin in Aceton erhaltenen Säure deutete auf eine schwer zu reinigende Penta-carbonsäure, bei der also alle beiden Methylgruppen aufoxydiert worden waren.

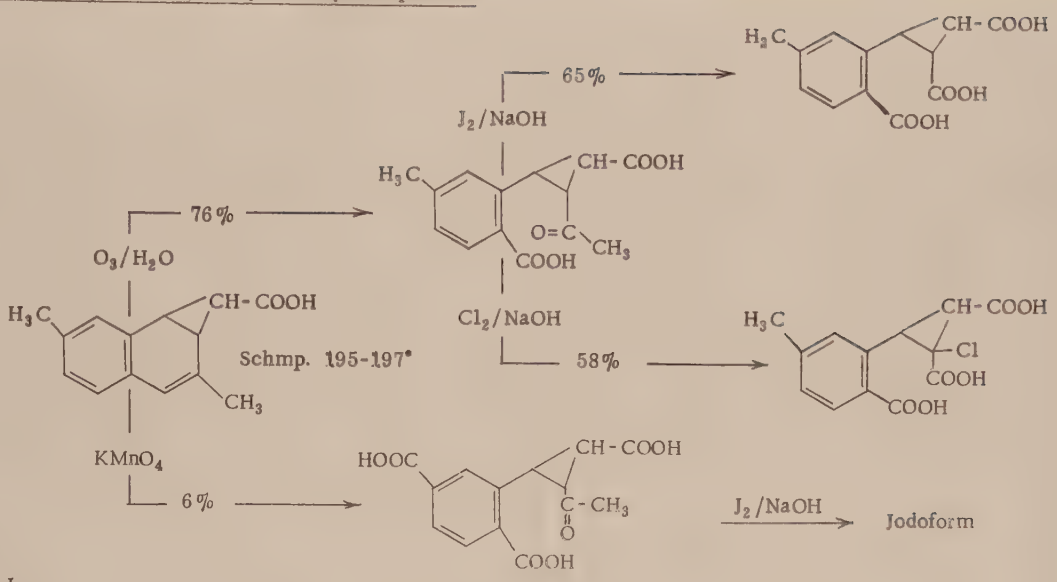
Die in den Formelschemata angegebenen Ausbeuten zeigen, dass die partielle Ozonisation in Essigester die Methode der Wahl ist. Der oxydativen Spaltung des Ozonids diente Wasserstoffperoxyd.

Bei der Spaltung der dreifach substituierten Doppelbindung erwies sich die Zugabe von H_2O_2 zur Zersetzung des Monoozonids als überflüssig:

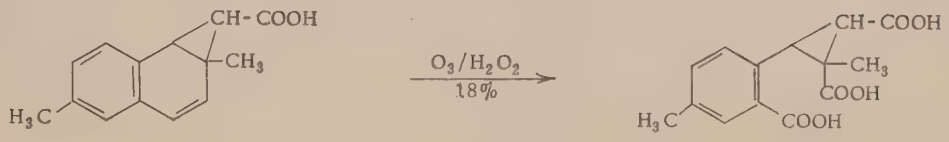


In dieser Keto-dicarbonsäure liess sich die Carboxylgruppe als Semicarbazon festlegen. Der positive Jodoformtest mit Oxydation zur Tricarbonsäure kennzeichnet die Methylketongruppe. Die analoge Hypochlorit-Oxydation der Keto-dicarbonsäure liefert eine Monochlor-tricarbonsäure, die das Halogen in aliphatischer Bindung trägt.

2,6-Dimethyl-carboxymethylen-dihydronaphtaline

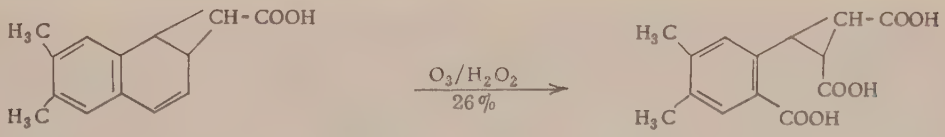


I



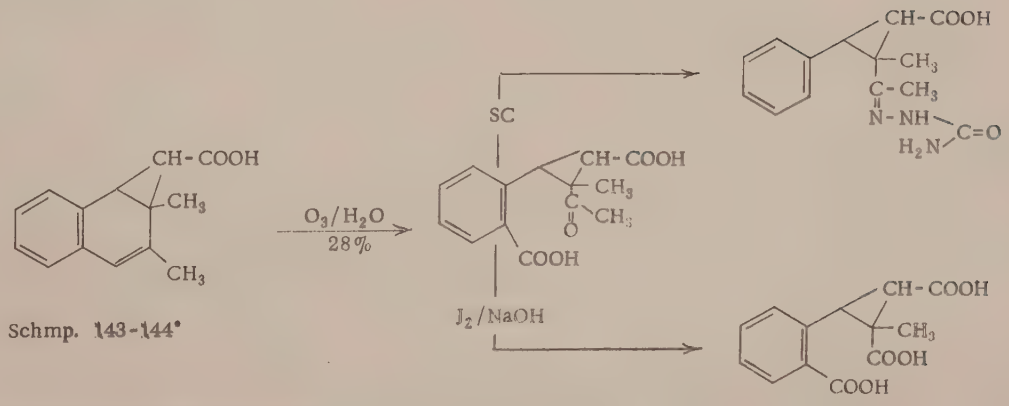
Schmp. 170-171°

2,3-Dimethyl-carboxymethylen-dihydronaphtaline



Schmp. 181-181.5°

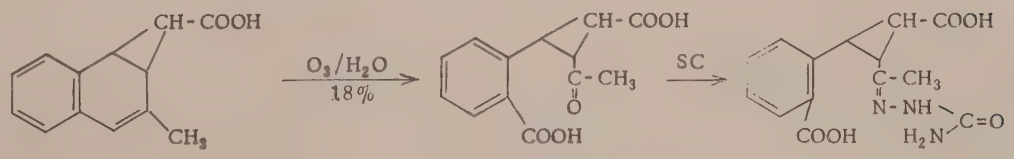
II



Schmp. 143-144°

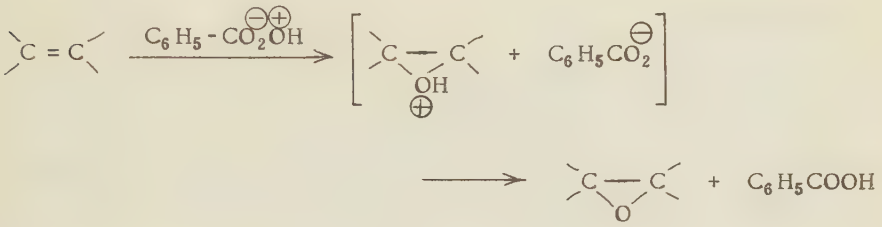
2-Methyl-carboxymethylen-dihydronaphtalin

III



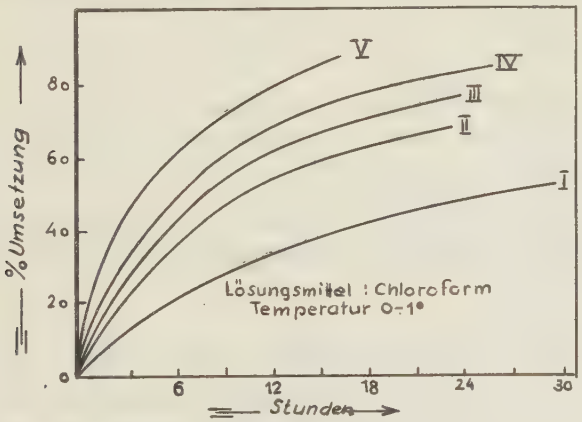
b.) Kinetik der Umsetzung mit Perbenzoesäure.

Die elektrophile Reaktion von olefinischen Doppelbindungen mit Perbenzoesäure ist geeignet, Methyl-Gruppen in ihrer Stellung zur Doppelbindung nachzuweisen (Lit. 55).



Die Hyperkonjugation mit der CH_3-Gruppe erhöht die nucleophilen Eigenschaften der Doppelbindung derart, dass die Umsetzung 10-40mal rascher als bei einer unsubstituierten C=C-Doppelbindung erfolgt.

Die kinetische Untersuchung der Umsetzungen von Benz-norcaradien-carbonsäure, der beiden 2,6-Dimethyl- und 2,3-Dimethyl-carboxymethylen-dihydronaphtaline mit Perbenzoesäure zeigt unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeiten bei der Bildung des Epoxyds. Die Wirkung der Methyl-Gruppen (Lit. 56) ist jedoch etwas geringer als erwartet:



I Benz-norcaradien-carbonsäure
II 2,6-Dimethyl-1,2-carboxy-methylen-1,2-dihydronaphtalin
III 2,3-Dimethyl-5,6-carboxy-methylen-5,6-dihydronaphtalin
IV 2,6-Dimethyl-3,4-carboxy-methylen-3,4-dihydronaphtalin
V 2,3-Dimethyl-1,2-carboxy-methylen-1,2-dihydronaphtalin

c.) UV-Spektren

Einen weiteren Beweis, dass die beschriebenen Isomeren sich nur in Bezug auf die Stellung der Methyl-Gruppen unterscheiden, bieten die UV-Spektren, sie zeigen die Ähnlichkeit der chromophoren Systeme (Abb. S. 32).

d.) Reaktionen.

Im Einklang mit den Beobachtungen bei der unsubstituierten Benz-norcaradien-carbonsäure wird von allen Methylhomologen nur ein Mol Brom addiert. Die Bereitschaft zur Bromwasserstoff-Abspaltung ist bei dem bromierten 2,6-Dimethyl-3,4-carboxy-methylen-3,4-dihydro-naphtalin (Säure I) grösser als bei der unsubstituierten Benz-norcaradien-carbonsäure: Schon bei Zimmertemperatur wird in langsamer Reaktion HBr abgegeben. Die Umsetzung kann bei 100° rasch vervollständigt werden.

Die katalytische Hydrierung der untersuchten Säuren führt bis auf eine Ausnahme zur Addition von nur einem Mol Wasserstoff. Das 2,6-Isomere I (Methylgruppe an der Doppelbindung) wird aus wenig erklärlichen Gründen nicht hydriert.

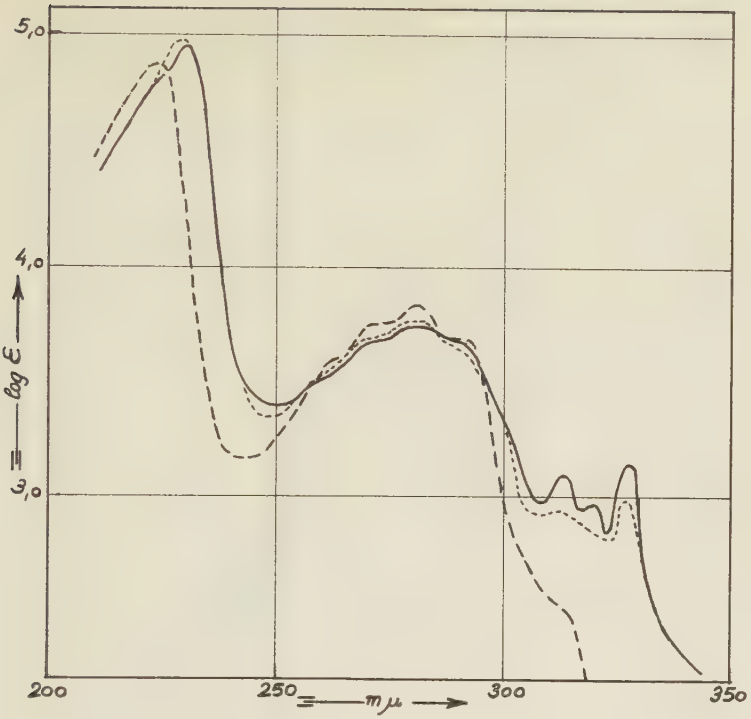
Die allein untersuchten Carboxy-methylen-dihydro-Derivate des 2,6-Dimethyl-naphtalins werden glatt in Acetanhydrid/Schwefelsäure zu den vollaromatischen Systemen umgelagert. Durch diese Umsetzungen konnten die noch nicht beschriebenen 2,6-Dimethyl-naphtyl-1- und 2,6-Dimethyl-naphtyl-4-essigsäuren synthetisiert werden. Die nahe Verwandtschaft mit der unsubstituierten Naphtyl-essigsäure beweisen die analogen UV-Spektren (Abb. S. 31).

Nach der $LiAlH_4$-Reduktion des 2,6-Esters I erfolgt die Umlagerung in das aromatische System spontan schon während der Umsetzung; es konnte nur noch ein glasiges Polymeres des 2,6-Dimethyl-naphtyl-1-äthylens isoliert werden.

Wie erwartet, verliefen alle Versuche, die 2,6- und 2,3-Dimethyl-Isomeren I mit Maleinanhydrid oder Acetylen-dicarbonsäureester in einer Diels-Alder-Reaktion umzusetzen, negativ.

3.) Konstitution des 2,6-Dimethyl-benzo-cycloheptatrien-Isomeren.

Ein Benz-cycloheptatrien-Derivat konnte in bescheidener Menge nur aus dem Reaktionsprodukt nach der Umsetzung von 2,6-Dimethyl-naphtalin mit Carbäthoxy-methylen gefasst werden. Spektroskopische Untersuchungen zeigten eindeutig, dass dieser Ester bereits im Rohgemisch enthalten war.

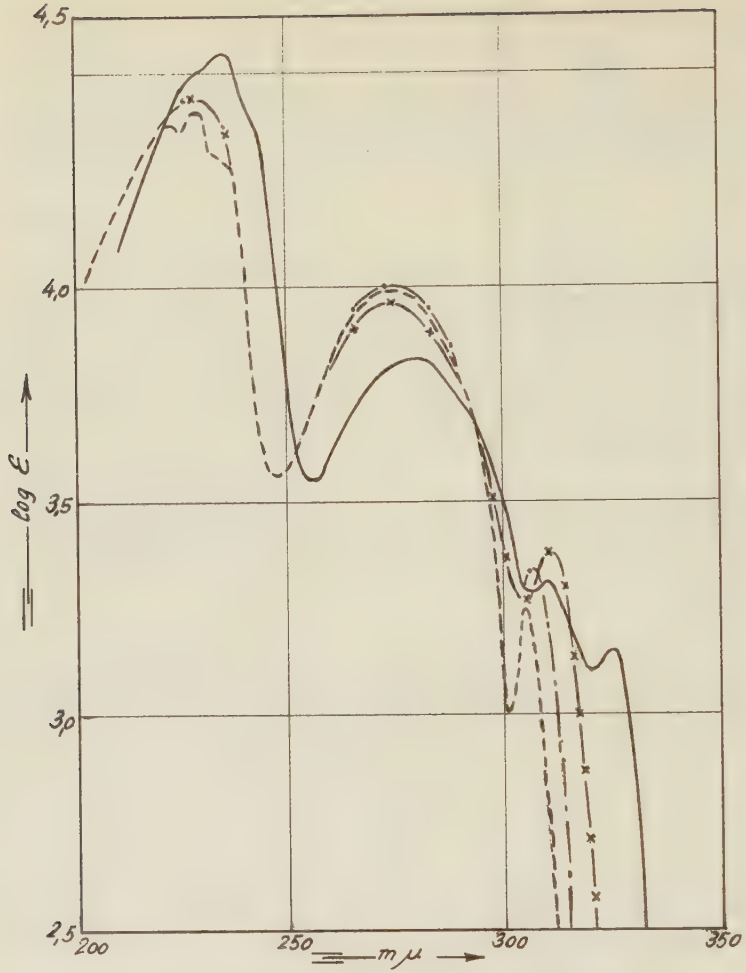


— — — Naphthyl-1-essigsäure

——— 2,6-Dimethyl-naphthyl-1-essigsäure

- - - - - 2,6- " " -4- "

Lsm. Äthanol



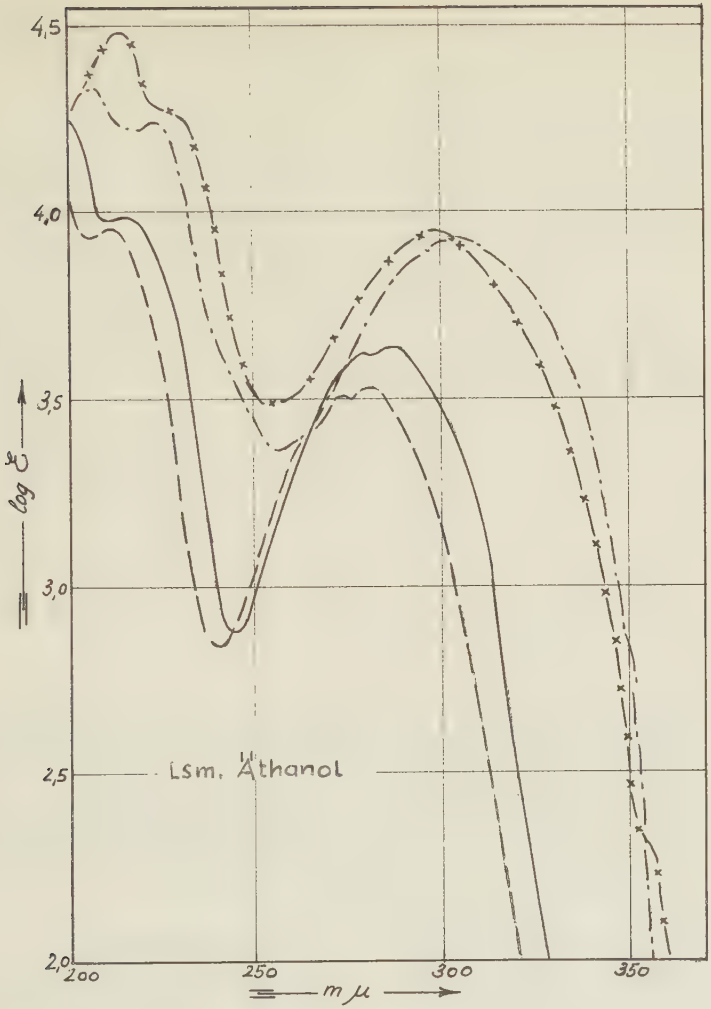
– – – 2-Methyl-3,4-carboxy-methylen-3,4-dihydronaphthalin

—x— 2,3-Dimethyl-5,6- " " -5,6- "

—·— 2,3- " -1,2- " " -1,2- "

——— Chlor-carboxy-methylen-dihydronaphthalin

Lsm. Äthanol



—·— 1,2-Benz-cycloheptatrien-4-carbonsäure

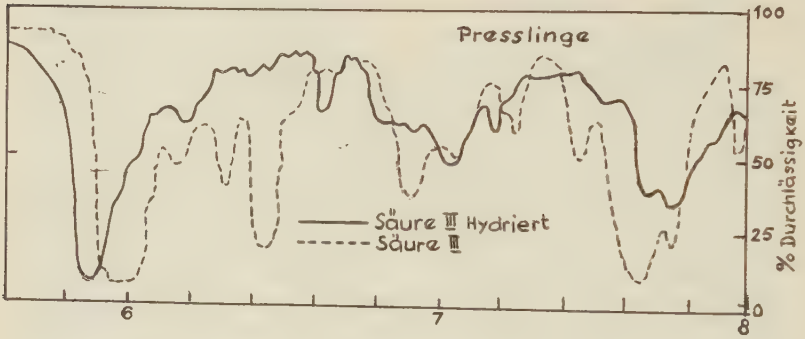
– – – 1,2-Benz-cyclohepten-4-carbonsäure

—x— 1,2-(-2'-Methyl-benzo-)5-methyl-cycloheptatrien-4-carbonsäure

——— 1,2-(-2'-Methyl-benzo-)5-methyl-cyclohepten-4-carbonsäure

Lsm. Äthanol

Das Infrarot-Spektrum zeigt im Vergleich zur hydrierten Säure eine Verschiebung der Lage der Carbonylbande um 0. 06 μ



Mit Hilfe des Ultraviolett-Spektrums gelingt die Zuordnung dieser Verbindung zur Benz-cycloheptatrien-Reihe (Abb. S. 33).

Nach fünfstündigem Erhitzen des 2,6-Dimethyl-1,2-carbäthoxy-methylen-1,2-dihydronaphtalins (Ester II) auf 250° gelangt man in 78proz. Ausbeute zu dem gleichen Cycloheptatrien-Derivat. Der Schluss, dass auch während der Umsetzung die gleiche nachträgliche Hitze-Isomerisierung stattgefunden hat, ist naheliegend. Bemerkenswert in diesem Zusammenhang ist die Tatsache, dass sich das 2,6-Dimethyl-3,4-carbäthoxy-methylen-3,4-dihydronaphtalin (Ester I) unter den gleichen Bedingungen nicht umlagern lässt.

Auch die chemischen Eigenschaften dieses Isomeren beweisen seine Cycloheptatrien-Struktur: Bei der katalytischen Hydrierung erfolgt Aufnahme von vier Wasserstoff-Atomen, die Oxydation mit $KMnO_4$ in Aceton führt zur Trimellitsäure.

4.) Quantitative Isomerenverhältnisse

Schon die präparative Trennung liess deutlich erkennen, dass die einzelnen Isomeren im Reaktionsprodukt in recht unterschiedlichen Mengen vorlagen. Die exakte Isomeren-Verteilung konnte durch Infrarot-Analyse bestimmt werden.

Bei den 2,6-Derivaten erwies es sich als belanglos, ob die Messung der Ester oder der Säuren vorgenommen wurde; in den jeweiligen Ergebnissen trat

genügende Übereinstimmung auf. In der 2,3-Reihe wurden die Säuren, beim einzigen isolierten 2-Methyl-Derivat der Ester vermessen.

Die Resultate weisen auf eine beachtliche Selektivität des Carbäthoxy-methylens beim Angriff auf die aromatischen CC-Bindungen:

Verbindung	Schmp/Sdp.	Konstitution	Gehalt bez. auf Rohprod.	Ausbeute % d. Th.
2,6-Ester I	73-74°	CH_3 an C=C	72 %	33 %
2,6-Ester II	74-75°	CH_3 am Dreiring	16 %	7 %
2,6-Ester III	122-123/0.01 mm	Cycloheptatrien	9 %	4 %
2,6-Säure I	195-197°	CH_3 an C=C	70 %	32 %
2,6-Säure II	170-171°	CH_3 am Dreiring	17 %	7 %
2,3-Säure I	181-181.5°	CH_3 an Arom.	58 %	28 %
2,3-Säure II	143-144°	CH_3 am Dreiring	37 %	18 %
2-Ester	44-45°	CH_3 an C=C	28 %	13 %

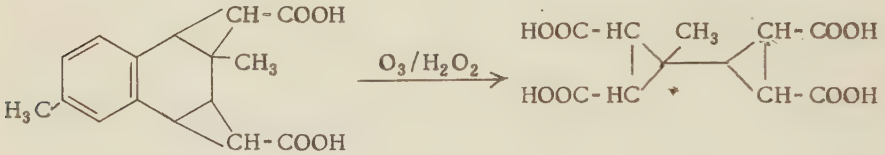
BUCHNER isolierte bei der Reaktion von Methyl-benzolen mit Diazo-essig-ester mehrfach neben den Norcaradien-Derivaten die Hydrozimtsäure-Abkömmlinge, die somit auf einen Angriff des Carbäthoxy-methylens auf die CH-Bindung zurückgehen. Es erscheint möglich, dass die Fehlbeträge der Bilanzen beim 2,6- und 2,3-Dimethyl-naphtalin durch analoge Verbindungen bedingt wurden. Beim Rohester aus 2,6-Dimethyl-naphtalin macht der Fehlbetrag allerdings nur 3% aus. Die Isolierung einer solchen β-Aryl-propionsäure gelang nicht.

Im Reaktionsgemisch liessen sich spektroskopisch keine Naphtyl-essigsäuren nachweisen. Diese Feststellung sei jedoch nur „cum grano salis" gemacht, da das IR-Spektrum des 2,6-Rohesters durch das Vorhandensein von drei bandenreichen Hauptkomponenten bereits so kompliziert ist, dass ein exakter Nachweis der höchstens zu 3% auftretenden Nebenkomponenten nicht mehr möglich ist.

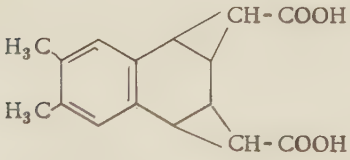
5.) Zweitanlagerung von Carbäthoxy-methylen

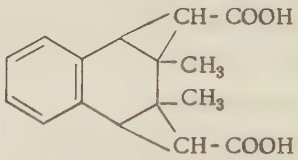
Wie im Falle der unsubstituierten Benz-norcaradien-carbonsäure gelang auch bei den Methylhomologen die Isolierung der durch Zweitanlagerung von Carbäthoxy-methylen gebildeten Diaddukte.

Bei der Umsetzung von 2,6-Dimethyl-naphtalin mit Diazo-essigester fällt bei einem Normalansatz (5facher Überschuss Kohlenwasserstoff) der Diester in etwa 8proz. Ausbeute an (präparative Aufarbeitung). Bei der Zweitumsetzung des 2,6-Dimethyl-carbäthoxy-methylen-dihydronaphtalin-Gemisches mit Diazo-essigester werden, bei Verwendung von Kupfer als Katalysator, ca. 60% d. Th. erhalten. Zweifellos handelt es sich bei diesem Rohester wiederum um ein Gemisch mehrerer Komponenten. Der Norcaradien-ester I sollte zwar genau wie der Ester II zu den in Bezug auf die Stellung der Methyl-Gruppe gleichen Produkten führen; in beiden Fällen sind jedoch cis-trans-Isomere zu erwarten. Die Trennung dieser beiden Komponenten wurde nicht versucht, da sie nach den Ergebnissen in der unsubstituierten Reihe keine neuen Aufschlüsse versprach. In weniger als 10proz. Ausbeute wurde nur eine dieser isomeren Dicarbonsäuren rein isoliert. Durch erschöpfende Ozonisation gelang anschliessend in 17proz. Ausbeute die Darstellung einer Methyl-dicyclopropyl-tetracarbonsäure:



Bei der Umsetzung von 2,3-Dimethyl-naphtalin mit Diazo-essigester fällt ebenfalls die die Diaddukte enthaltende schwerer flüchtige Fraktion an. Der über etwa 40° schmierende Schmelzpunkt des bereits mehrfach umkristallisierten Verseifungsproduktes deutet auf das Vorliegen mehrerer Strukturisomeren





Nach der erschöpfenden Ozonisation und oxydierenden Spaltung des Rohesters liess sich eine nichtmethylierte Dicyclopropyl-tetracarbonsäure isolieren. Die Abtrennung der in geringerer Menge zu erwartenden Dimethyl-dicyclopropyl-tetracarbonsäure gelang jedoch nicht.

Die Aufarbeitung der nach der Umsetzung des 2-Methyl-naphtalins mit Diazo-essigester ebenfalls entstandenen, im HV höher siedenden Fraktion wurde nicht versucht, da sie angesichts der Kompliziertheit des Isomeren-Gemisches keine Aufschlüsse versprach.

C.) 2-CHLOR-NAPHTALIN

Über die photolytische Umsetzung von Diazo-essigester mit Chlorbenzol berichtete G. O. SCHENCK (Lit. 57). Es gelang in diesem Versuch nicht, den primär entstandenen Äthylester in das Säureamid zu überführen, da rasch Verseifung eintrat.

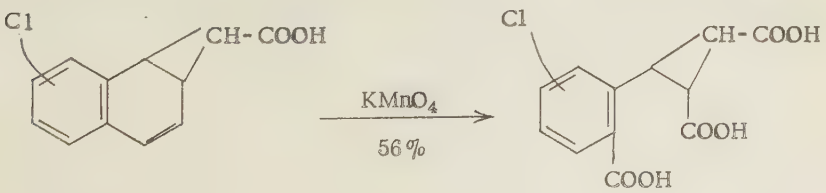
Mit ähnlich schlechter Ausbeute an isolierbaren Produkten verlief in eigenen Versuchen die thermische Umsetzung von 2-Chlornaphtalin mit Diazo-essigester. Neben 15% Fumarsäure-diäthylester konnte in 12-15proz. Ausbeute eine einheitliche Chlorbenz-norcaradien-carbonsäure isoliert werden. Für die Abtrennung dieser Verbindung erwies es sich als vorteilhaft, die Reinigung über das Säureamid vorzunehmen. Es gelang so, ohne grosse Verluste durch häufiges Umkristallisieren, ein verhältnismässig reines, einheitliches Säureamid zu erhalten. Die daraus gewonnene Säure lässt sich weniger einfach auch nach der Verseifung des Rohesters durch fraktionierte Kristallisation des Säuregemisches gewinnen. Das UV-Spektrum der Säure zeigt ihren Benz-norcaradien-Charakter (vgl. S. 32).

Alle Versuche (siehe Versuchsschema zur Isomeren-Trennung S. 27), weitere Isomere zu isolieren, verliefen ergebnislos.

Der Vergleich des IR-Spektrums des Rohester-Gemisches mit den Reinspektren des isolierten Carboxy-methylen-chlor-dihydronaphtalins und des Chlornaphtyl-essigesters (Stellung von Chlor ungewiss, dargestellt durch Chlormethylierung von 2-Chlornaphtalin) zeigt, dass die Benz-norcaradien-Verbindung zu 35% vorliegt. Das Chlor-naphtyl-essigsäure-Derivat lässt sich nicht mehr exakt nachweisen.

Die isolierte Chlor-benz-norcaradien-carbonsäure addiert genau so wenig wie der Ester katalytisch erregten Wasserstoff oder Brom.

Die Stellung des Halogens wurde durch folgende Versuche bestimmt:
Nach stundenlangem Kochen in methanolischer Kalilauge fällt auf Zugabe von Silbernitrat-Lösung kein schwerlösliches Chlorid aus. Die Oxydation mit $KMnO_4$ in Aceton führt zu einer Tricarbonsäure, die das Chloratom noch enthält:



D.) 1- UND 2-METHOXY-NAPHTALIN

Reaktionen von Methylen-Derivaten mit methoxy-substituierten Aromaten wurden in den letzten Jahren des öfteren untersucht, weil sie einen bequemen Weg zu Tropon-Abkömmlingen versprachen. A. W. JOHNSON (Lit. 58) erhielt bei den Reaktionen von Carbäthoxy-methylen mit Anisol, Phenetol, o-, m- und p-Dimethoxy-benzol nur entsprechend substituierte Cycloheptatrien-carbonsäuren, Norcaradien-Abkömmlinge konnten nicht gefasst werden. Daneben entstanden in 4-40proz. Ausbeute Phenoxy-essigsäuren, deren Entstehung in einer Umätherung reichlich unklar ist. Der Anteil dieser unerwünschten Nebenreaktion war bei nur geringen experimentellen Änderungen beträchtlichen Schwankungen unterworfen. Diese Ergebnisse konnten in groben Zügen durch analoge Arbeiten von G. De GRAAF (Lit. 59) bestätigt werden. Beiden Arbeitskreisen blieb jedoch bisher der Erfolg versagt, die komplizierten Reaktionsgemische auch nur qualitativ aufzuschlüsseln. G. De GRAAF beschäftigte sich ausserdem auch zum ersten Mal mit Umsetzungen in der Naphtalin-Reihe.

1.) 1-Methoxy-naphtalin

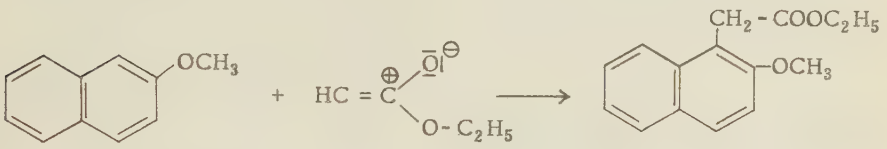
G. De GRAAF (Lit. 59) isolierte bei der Reaktion von 1-Methoxy-naphtalin mit Diazo-essigester in 5proz. Ausbeute (präparative Aufarbeitung) 1-Naphtoxy-essigsäure. Benz-norcaradien-, Benz-cycloheptatrien- oder Naphtyl-essigsäure-Derivate konnten nicht gefasst werden.

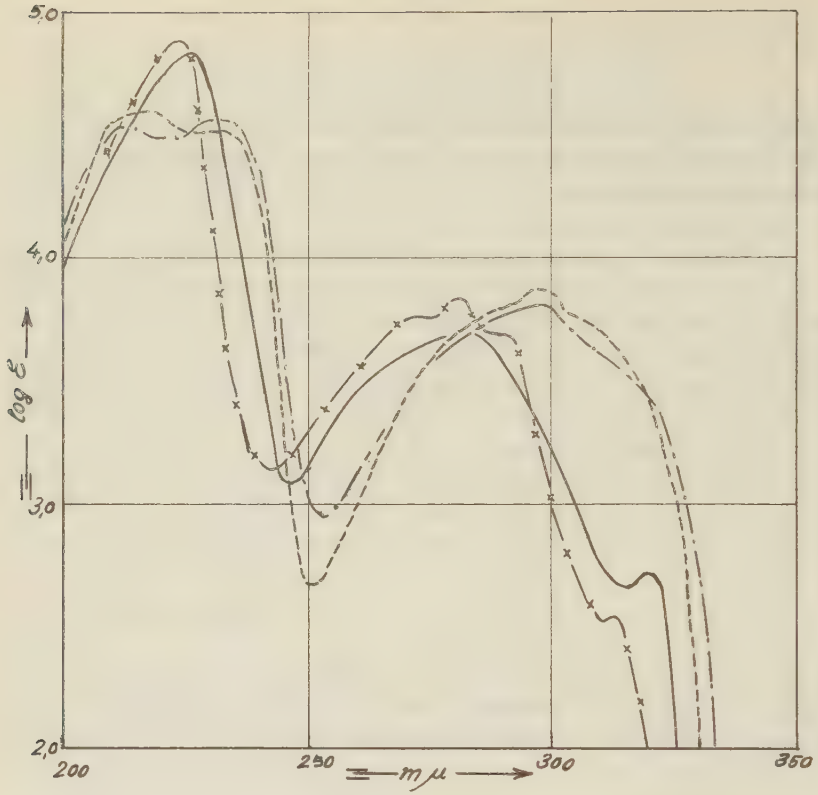
Ich versuchte durch Infrarot-Analyse des Reaktionsproduktes nachzuweisen, ob bei dieser Umsetzung auch 1-Methoxy-naphtyl-(2, 4 oder 5)-essigester entstanden waren. Das IR-Spektrum des Rohesters erwies sich jedoch als so bandenreich, dass ein eindeutiger Nachweis dieser Reaktionsprodukte nicht gelingen konnte.

Die für die spektroskopischen Messungen notwendigen Vergleichspräparate wurden in durchsichtiger Weise dargestellt. Die Bildung der noch nicht beschriebenen 1-Methoxy-naphtyl-2-essigsäure gelang wie die des 4-Derivates durch Arndt-Eistert-sche Kettenverlängerung (Lit. 74). Die Darstellung der 1-Methoxy-naphtyl-5-essigsäure erfolgte durch katalytische Reaktion der Chlor-essigsäure mit 1-Methoxy-naphtalin (Lit. 84). Naphtoxy-essigsäure wurde aus Natrium-phenolat und Chloressigsäure bereitet (Lit. 85).

2.) 2-Methoxy-naphtalin.

Bei der Umsetzung von Nerolin mit Diazo-essigester fällt nach G. De GRAAF (Lit. 59) als allein isolierbare Verbindung 2-Methoxy-naphtyl-1-essigester in 33proz. Ausbeute an. Für die Reaktion wurde deshalb folgender elektrophile Mechanismus vorgeschlagen:





—·— 1-Methoxy-naphthyl-4-essigsäure-äthylester

——— 1- " " -2- " "

– – – – 1- " " -5- " "

—×— α-Naphthyl-essigsäure

Lsm. Äthanol

Auch in vorliegender Untersuchung gelang es lediglich, 48% an 2-Methoxy-naphtyl-1-essigsäure zu isolieren. Die IR-Untersuchung zeigte einen Gehalt von 84% im dest. Rohprodukt an. Die Konstitution dieser Verbindung wurde durch Misch-Schmp. mit einem Vergleichspräparat, dargestellt durch Umsetzung von 2-Methoxy-naphtalin mit Chloressigsäure (Lit. 84), sichergestellt.

Die Bromtitration des Rohesters deutet auf 11% einer bromierbaren Doppelbindung. 2-Methoxy-naphtyl-1-essigester reagiert nicht mit Brom in der Kälte. Dieses Ergebnis weist auf das Vorliegen von Methoxy-benz-norcaradien-carbonsäure als Nebenprodukt. Es gelang jedoch trotz aller Bemühungen nicht, ein weiteres Isomeres zu kristallisieren.

Nimmt man die Umsetzungen bei Zimmertemperatur durch photolytische Zersetzung des Diazo-essigesters in Cyclohexan bzw. Benzol vor, so lässt sich aus diesem Reaktionsprodukt ebenfalls oben beschriebene Naphtyl-essigsäure isolieren. Die IR-Untersuchung deutet jedoch nunmehr auf einen Gehalt von 33 bzw. 28% am Rohester (Lit. 61) [+].

Die spektroskopische Untersuchung des Umsetzungsproduktes zeigt in allen drei Fällen, dass der isolierte 2-Methoxy-1-naphtylessigester bereits im Esterrohprodukt enthalten ist.

E.) INTERMOLEKULARE KONKURRENZ-UMSETZUNGEN

1.) Naphtalin - 2,6-Dimethyl-naphtalin

Äquimolekulare Mengen Naphtalin und 2,6-Dimethyl-naphtalin wurden unter den Bedingungen eines Normalansatzes mit Diazo-essigester umgesetzt. Nach sorgfältiger Abtrennung der überschüssigen Kohlenwasserstoffe durch Kristallisation wurde der im HV destillierte Rohester der quantitativen IR-Analyse unterworfen.

Das Ergebnis zeigt eine mässige Bevorzugung des 2,6-Dimethyl-naphtalins. Das Gemisch enthielt in Mol-Prozenten:

Naphtalin-Umsetzungsprodukt	: 26%
2,6-Dimethyl-naphtalin-Umsetzungsprodukt:	70%

2.) 2-Chlor-naphtalin - 2-Methoxy-naphtalin.

Diese Umsetzung mit Carbäthoxy-methylen wurde in Analogie zu der eben beschriebenen vorgenommen. Nach Auskristallisieren der Ausgangsmaterialien

[+] Herrn K. Marsden, München, sei für die freundliche Überlassung dieser Ergebnisse bestens gedankt.

wurde die zweimalige HV-Destillation in so weiten Siedegrenzen durchgeführt, dass beide Umsetzungsfraktionen sicher zusammen übergehen mussten.

Das Ergebnis zeigt eine weitgehende Bevorzugung des Nerolins; im Gemisch lässt sich durch Beilstein-Probe oder nach dem Natrium-Aufschluss mit Silbernitrat kein Halogen mehr nachweisen.

III.) DISKUSSION DER ERGEBNISSE

Die Ergebnisse dieser Arbeit scheinen mir in drei Richtungen bemerkenswerte theoretische Folgerungen zuzulassen:

1.) Die Selektivität des Carbäthoxy-methylens ist wesentlich grösser als die des Methylens selbst.
2.) Die Resultate stehen im Einklang mit der Annahme, dass die Cyclopropan-Abkömmlinge in einem Dreizentren-Prozess enstehen.
3.) Die aus Carbäthoxy-methylen und Naphtalin-Abkömmlingen entstehenden Produkte besitzen im Gegensatz zu denen aus Benzol-Derivaten keine Cycloheptatrien- sondern Norcaradien-Struktur.

A.) DIE SELEKTIVITÄT

Das Carbäthoxy-methylen zeigt im Angriff auf die C-C-Bindungen substituierter Naphtaline beachtliche Selektivität:

a.) Der Konkurrenz-Versuch von 2,6-Dimethyl-naphtalin/Naphtalin mit Diazoessigester zeugt von einem dreifachen Vorzug des durch die elektronenabstossenden Methylgruppen substituierten Kohlenwasserstoffes (vgl. S. 40).

b.) Die analoge Umsetzung von 2-Chlor-naphtalin/Nerolin führt nunmehr zu den 2-Methoxy-naphtalin-Reaktionsprodukten. Das durch einen negativen induktiven Effekt ausgezeichnete Halogen erschwert, die durch einen positiven mesomeren Effekt charakterisierte Methoxyl-Gruppe begünstigt die Umsetzung mit Carbäthoxy-methylen (vgl. S. 40).

c.) Beim 2,6-Dimethyl-naphtalin erfolgen die Additionen an die 1,2- und 3,4-Bindungen nicht statistisch. Die nicht durch Methyl substituierte Bindung geniesst einen nahezu dreifachen Vorzug. Die Schliessung eines dreigliedrigen Ringes über eine methyl-substituierte Bindung des aromatischen Kernes ist im Gegensatz zu den Ergebnissen von E. BUCHNER (Lit. 53) beim Naphtalin prinzipiell möglich (vgl. S. 35).

d.) Von einer noch grösseren Auswahlfähigkeit zeugt die Reaktion mit 2-Methoxy-naphtalin. 84% des destillierbaren Reaktionsproduktes entspringen dem Angriff auf die Position 1 unter Bildung des betreffenden Aryl-essigesters (vgl. S. 40).

e.) Entgegengesetzte Ergebnisse finden sich bei Halogensubstitution. Der bei der Umsetzung von 2-Chlor-naphtalin zu 35%, also vermutlich als Hauptkomponente von vier möglichen Strukturisomeren, allein isolierbare Chlor-benz-norcaradien-carbonester erweist sich im aromatischen Kern angegriffen, der nicht das Halogen enthält (vgl. S. 37).

f.) Die Weiterreaktion von Carbäthoxy-methylen mit Benz-norcaradien-carbonester führt nur zu der Addition an die C-C-Bindung des bereits angegriffenen Kernes. Der sterisch weniger stark gehinderte trans-Dicarbonester erfährt vor der cis-Verbindung mehr als doppelte Bevorzugung.

Die weiter oben zitierten Arbeiten von W. v. E. DOERING (vgl. S. 4f.) sehen im Methylen CH_2 das unselektivste Agens der organischen Chemie. Die vorstehenden Resultate zeigen, dass das Carbäthoxy-methylen in seinen Reaktionen bereits beachtliche Aktivierungsschwellen zu überwinden hat, die zu den genannten Selektionseffekten führen. Die Reaktionen mit Benzol, Naphtalin und deren Methyl-Abkömmlingen sowie 1-Methoxy-naphtalin beschränken sich auf den Angriff von C-C-Bindungen. Aryl-essig- bzw. Aryl-propionester, herrührend von einer Reaktion mit kern- resp. seitenkettenständigen C-H-Bindungen konnten nicht gefasst werden.

Die sich aus diesen Resultaten ergebende Stabilisierung des Carbäthoxy-methylens im Vergleich mit dem Methylen selbst ist möglicherweise eine Folge der Mesomerie:

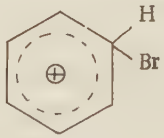
Die geringe Neigung des Kohlenstoffs, ein freies Elektronenpaar zu beherbergen, dürfte zu einem erheblichen Gewicht der zwitterionischen Grenzformel am Grundzustand führen. In beiden Grenzformeln kommt allerdings dem Kohlenstoff nur ein Elektronensextett zu. Schliesslich bedarf es ja immer noch eines recht „heissen" Agens, um den aromatischen Zustand des Benzols zu zerstören. Erst im Dichlor-methylen findet man einen Abkömmling des sog. zweiwertigen Kohlenstoffs, der nur noch mit der olefinischen Doppelbindung, nicht aber mit der aromatischen C=C-Bindung zu reagieren vermag.

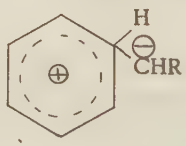
B.) DER CHEMISMUS DER REAKTION DES CARBÄTHOXY-METHYLENS MIT AROMATEN

Schon S. 4 wurde erwähnt, dass sich die Anlagerung von Methylen an cis- und trans-Buten zum Cyclopropan-Derivat stereospezifisch vollzieht. P. S. SKELL (Lit. 17, 29) erblickt darin ein Argument für den Einstufen-Charakter der Reaktion und glaubt, auf eine Elektronenpaar-Formel für den Grundzustand des Methylens zurückschliessen zu dürfen. Die Addition eines diradikalischen Methylens sollte sich nämlich zunächst auf e i n Kohlenstoff-Atom der olefinischen Doppelbindung beschränken, erst auf der zweiten Stufe wäre der Ringschluss des neuen Diradikals zu erwarten. Angesichts der hohen Reaktivität darf man aber wohl das Ausbleiben einer Rotation um die C-C-Bindung (stereospezifische cis-trans-Addition) nicht überbewerten. Demnach erscheint auch nach den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit eine Reaktionsweise naheliegender, bei der das Methylen und seine Derivate mit gepaarten Elektronen in den Übergangszustand eintreten.

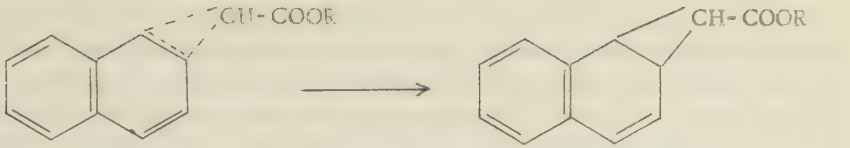
Beim Angriff auf die olefinische Doppelbindung erscheint ein Dreizentren-Prozess a priori wahrscheinlicher, werden doch von der C-C-Bindung insbesondere solche Agenzien bereitwillig aufgenommen, die eine Verbrückung der reaktiven Zentren ermöglichen. Die über die Stufe des cyclischen Bromonium-Ions erfolgende Brom-Addition sowie die Epoxydation seien als Beispiele aufgeführt.

Dieser Vergleich deutet aber auch bereits die Unterschiede im Primärakt der olefinischen Addition und der aromatischen Substitution an. Im letzteren Falle tritt, wenn man von der nicht gesicherten Stufe des π-Komplexes absieht, das Kation nicht mit einer C-C-B i n d u n g , sonder mit einem C-A t o m unter Bildung des mesomerie-stabilisierten Zwischenzustandes in Reaktion. Die bei der Addition eines Brom-Kations oder eines Methylens an ein aromatisches C-Atom entstehenden Zwischenstufen weisen aber bemerkenswerte Unterschiede auf:





Beim Addukt des Methylens handelt es sich um ein energiereiches Carbanion. Eine direkte Addition des Methylens an eine aromatische C-C-Bindung im Dreizentren-Prozess würde das Auftreten dieses Struktur-Elementes des Carbanions völlig vermeiden, müsste aber mit erheblicher Einbusse an aromatischer Mesomerie erkauft werden.



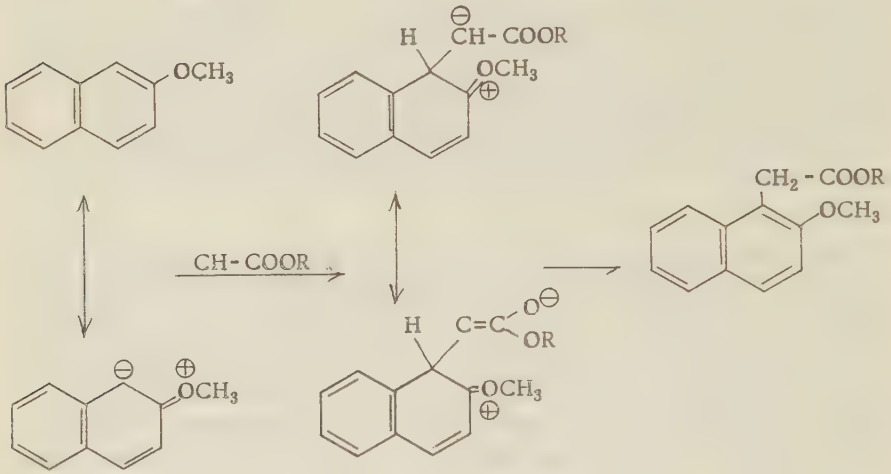
Es fällt schwer vorauszusagen, ob der Übergangszustand des Dreizentren-Prozesses einen höheren oder einen niedrigeren Energieaufwand erfordert als die Bildung des Carbanions im Zweizentren-Prozess.

In diese theoretischen Überlegungen ordnen sich die Ergebnisse dieser Arbeit über Umsetzungen des Carbäthoxy-methylens mit Benzol, Naphtalin und deren methyl-substituierten Homologen zwanglos ein. Das Fehlen von Aryl-essigester in den Reaktionsprodukten lässt die primäre Bildung des Zweizentren-Zwischenzustandes recht zweifelhaft erscheinen. Es ist schwer einzusehen, warum die Stabilisierung des Zwitter-Ions nicht durch einfache Protonen-Verschiebung zum Aryl-essigester erfolgen sollte.

Der höhere Doppelbindungscharakter der 1,2-Bindung des Naphtalins, verglichen mit der 2,3-Bindung, führt zur Beschränkung des Angriffes des Carbäthoxy-methylens auf die 1,2-Positionen. Allerdings liegt in dieser Auswahl kein Argument gegen den Zweizentren-Prozess. Die bekannten und theoretisch klaren Orientierungsregeln der Naphtalin-Substitution (Lit. 60) fordern ebenfalls, dass bei einer primären Attacke des Carbäthoxy-methylens auf die Position 2 der Ringschluss nach 1 vor dem nach 3 stark bevorzugt sein sollte, da die Stellung 1 einen grösseren Teil der positiven Ladung trägt.

Besonderer Erörterung bedürfen in diesem Zusammenhang die bei den methyl-substituierten Naphtalinen auftretenden Orientierungen. Sowohl im 2,3- als auch im 2,6-Dimethyl-naphtalin sind von den vier begünstigten Bindungen jeweils zwei durch Methyl substituiert und jeweils zwei unsubstituiert. Die Reaktivitäten der substituierten und unsubstituierten Bindung verhalten sich im 2,6-Dimethyl-Derivat wie 1 : 2.9, im 2,3-Derivat wie 1 : 1.6. Man wird geneigt sein, für die Reaktionsweise eines „heissen" Agenz neben elektronischen auch sterische Faktoren verantwortlich zu machen. Die Methyl-Substitution wird zweifellos den Angriff auf die Doppelbindung etwas erschweren. Auf der anderen Seite führt sie durch induktiven Effekt und Hyperkonjugation zur Erhöhung der Elektronendichte des aromatischen Kernes. Während sich dieser fördernde Einfluss im 2,6-Dimethyl-naphtalin auf beide Kerne verteilt, führt er im 2,3-Dimethyl-naphtalin zu einer erhöhten Ladungsdichte nur eines Kernes. Mit diesen unterschiedlichen polaren Substituenten-Effekten bei gleichbleibenden sterischen Voraussetzungen finden die beobachteten Produkt-Verhältnisse eine zwanglose Erklärung.

Für die Umsetzung von Carbäthoxy-methylen mit 2-Methoxy-naphtalin wird man zunächst versucht sein, einen Zweizentren-Prozess anzunehmen. Dass sich der Angriff des Methylens auf das C-Atom 1 richtet, zu Naphtyl-essigester führend, findet leicht eine Erklärung in andersgearteten energetischen Verhältnissen des Zwischenzustandes. Der mesomere Effekt der Methoxygruppe erhöht nicht den Doppelbindungscharakter einer aromatischen C-C-Bindung, sondern führt eindeutig zu einer höheren Elektronendichte am Kohlenstoffatom 1 des Nerolins. Die Versuchung, aus diesen Gründen eine Zweizentren-Addition des Carbäthoxy-methylens zu diskutieren, erscheint deshalb besonders gross:



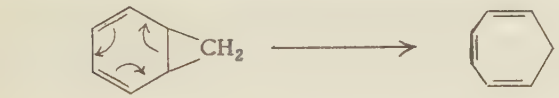
C.) KONSTITUTION DER REAKTIONSPRODUKTE

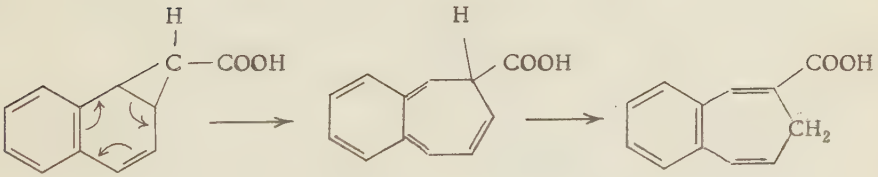
Schon E. BUCHNER (vgl. S. 5f.) schlug Norcaradien- und Cycloheptatrien-Formeln für die bei der Reaktion von Benzol mit Diazo-essigester erhaltenen Reaktionsprodukte vor. Wie oben erwähnt, wurde diese Formelzuweisung mehrfach korrigiert. Schwerwiegender ist aber, dass sich keine einfache Möglichkeit der Unterscheidung zwischen Norcaradien- und Cycloheptatrien-Struktur bietet. Beim Grundkörper selbst gelangte man zu dem von Resignation zeugenden Schluss, dass chemische Reaktionen keinen Aufschluss zu geben vermögen. Aufgrund der Ähnlichkeiten der kernmagnetischen Resonanzen mit dem siebengliedrigen Enol-ester des Eucarvons schlug W. v. E. DOERING (Lit. 22) endlich auch für die isomeren Norcaradien-Cycloheptatrien-carbonsäuren ein gleiches Siebenring-Gerüst vor.

Diese Mehrdeutigkeit der chemischen Reaktivität wurde nun in der Naphtalinreihe nicht beobachtet. Alle Reaktionen sind wie die Ergebnisse der physikalischen

Untersuchungen mit einer Benz-norcaradien-Formel glatt vereinbar. Ebenso konnte auch die Struktur der durch nachträgliche Isomerisierung erstmals erhaltenen Benz-cycloheptatrien-carbonsäure auf Grund der chemischen und physikalischen Befunde einwandfrei geklärt werden.

Die Ursache für die mangelnde Bereitschaft zum wechselseitigen Übergang vom Norcaradien zum Cycloheptatrien nach Ankondensation eines Benzolkernes liegt auf der Hand. Die genannte Umwandlung bedarf einer cyclischen Elektronenverschiebung, bei der die Funktionen von Einfach- und Doppelbindung vertauscht werden. Das Benz-norcaradien-System muss dagegen zunächst ein Cycloheptatrien-Derivat mit o-chinoidem, angegliedertem Kern liefern, das sich dann erst zum echten Benzolabkömmling zu isomerisieren vermag:



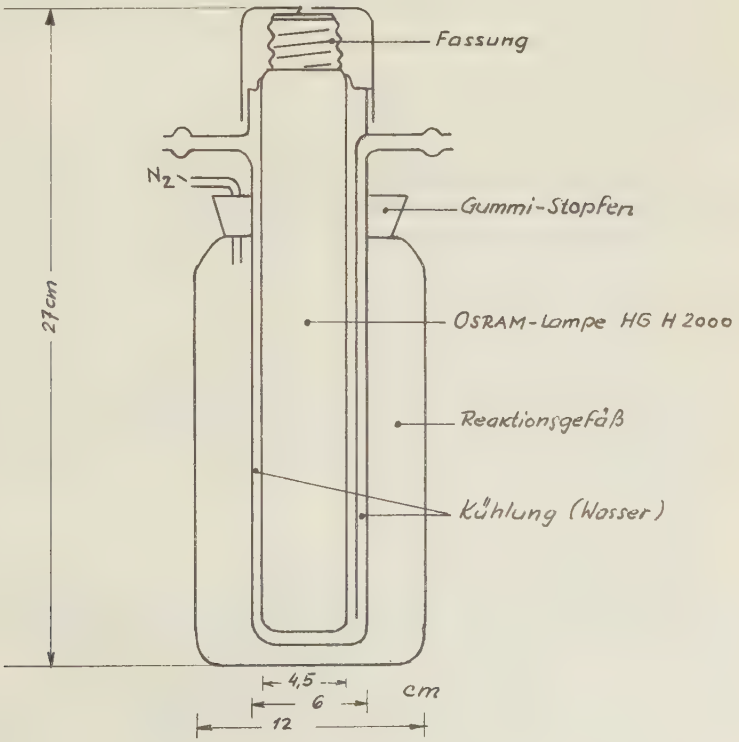


EXPERIMENTELLER TEIL

I.) APPARATUR UND AGENZIEN

Als Reaktionsgefäss diente bei allen thermischen Umsetzungen von Diazoessigester mit Naphtalin-Derivaten ein Dreihals-Rundkolben, der mit einem Rührwerk und einem bis zum Boden reichenden Thermometer versehen war. Nach gründlicher Reinigung mit konz. Salpetersäure und Spülen mit Stickstoff wurde die Apparatur mit einer Mariotte'schen Flasche verbunden zur Bestimmung der entwickelten Gasmenge durch Auffangen des verdrängten Wassers in einem Messzylinder. Das Reaktionsgefäss wurde während der Umsetzung in einem Ölbad mit Hilfe einer Heizplatte mit Energieregler auf konstanter Temperatur gehalten.

Für die in dieser Arbeit beschriebenen Photo-Umsetzungen wurde eine Belichtungs-Apparatur entworfen. Als Quelle für niederfrequentes UV-Licht diente vorteilhaft eine Quecksilberlampe vom Typ Osram HG H 2000.



A.) Darstellung und Reinigung der Ausgangsmaterialien

1.) Bereitung von Diazo-essigester

Die Darstellung von Diazo-essigester über das Methylen-amino-aceto-nitril und den Glycin-äthylester erfolgte mit einigen Änderungen in Analogie zu den in O. S. gegebenen Vorschriften (Lit. 62).

a) Methylen-amino-aceto-nitril

In einen Vierliter-Dreihalskolben, versehen mit Rührwerk, Tropftrichter und bis zum Boden reichenden Thermometer werden 1230 g technische Formalin-Lösung und 405 g Ammonchlorid gefüllt. In einem Eis-Kochsalz-Bad wird auf 0° gekühlt, anschliessend 300 ml Eisessig unter Rühren zufliessen gelassen. 365 g Natriumcyanid lässt man, in 640 ml Wasser gelöst, in einem Zeitraum von 30 Minuten langsam zutropfen. Durch Einwerfen von Eisstückchen in die Lösung erreicht man, dass die Temperatur nicht über 20° steigt. Danach wird noch 30 Minuten weitergerührt, die farblosen, nadelförmigen Kristalle abfiltriert, trocken gesaugt, mit 300 ml Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausbeute 310 g (61% d. Th.), Schmp. 127-128° [+].

b) Glycinester-Hydrochlorid

In einem Vierliter-Kolben werden 1000 ml absolutes Äthanol in der Kälte mit Chlorwasserstoff gesättigt, dazu 1740 ml 96proz. Alkohol, in dem 140 g Methylen-amino-aceto-nitril aufgeschlämmt sind, gegeben. Die trübe Lösung wird drei Stunden auf dem Wasserbad unter Rückfluss gekocht. Nach der ersten halben Stunde beginnt sich Ammonchlorid abzuscheiden. Die noch heisse Lösung wird rasch filtriert, das schwach gelbliche Filtrat über Nacht zur Kristallisation gestellt. Die weissen Kristallnadeln werden filtriert, scharf trocken gesaugt und an der Luft getrocknet. Ausbeute 220 g, Schmp. 142-143°. Eine weitere Kristallfraktion von 21 g, Schmp. 140-142° lässt sich durch Einengen der Mutterlauge auf ein Drittel des ursprünglichen Volumens gewinnen. Gesamtausbeute 261 g (91% d. Th.).

c) Diazo-essigester [++]

In einen Vierliter-Dreihalskolben, versehen mit Tropftrichter, Rührwerk und bis zum Boden reichenden Thermometer werden 190 g Glycinester-Hydrochlorid und 1000 ml Methylenchlorid gegeben, die Mischung in einem Eis-Kochsalz-

---

[+] Die angegebenen Schmelzpunkte sind nicht korrigiert

[++] Im folgenden wird Diazo-essigester mit DE abgekürzt

Kältebad auf -19° gekühlt. Sobald diese Temperatur erreicht ist, wird eine ebenfalls stark vorgekühlte Lösung von 113 g Natriumnitrit in 1150 ml Wasser rasch zugegeben. In einem Zeitraum von 3-4 Minuten lässt man nun unter kräftigem Rühren 85 ml 8proz. Schwefelsäure zutropfen. Die Temperatur soll dabei nicht über 5° steigen. Die gelbe Methylenchlorid-Lösung wird schnell in einem Fünfliter-Scheidetrichter abgetrennt und zu 150 ml einer 15proz. wässrigen Aufschlämmung von Natriumbicarbonat zulaufen gelassen, die wässrige Schicht noch rasch sechsmal mit je 50 ml Methylenchlorid ausgeschüttelt. Die vereinigten Methylenchlorid-Auszüge werden mit dem Bicarbonat durchgeschüttelt und anschliessend 10 Minuten über 30 g Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Filtrieren wird das Lösungsmittel unter Normaldruck in einem Wasserbad von maximal 50° destilliert, die letzten Reste Methylenchlorid werden im Wasserstrahl-Vakuum bei 30° Badtemperatur entfernt. Der Rückstand wird vakuumdestilliert, die Badtemperatur soll hierbei höchstens 65° betragen. Ausbeute 111-117 g (70-75% d. Th.), Sdp. 43-44°/13 mm.

2.) Reinigung der Naphtalin-Derivate

Die Reinigung von Naphtalin (Schmp. 80-81°), 2,3-Dimethyl-naphtalin (Schmp. 103-104°), 2,6-Dimethyl-naphtalin (Schmp. 110-111°) und 2-Methyl-naphtalin (Schmp. 36-37°) erfolgte durch Umkristallisieren aus Methylalkohol und Destillieren im Vakuum. Bei den methylierten Naphtalinen handelte es sich um Präparate der „Gesellschaft für Teerverwertung", Duisburg-Meiderich. 2-Chlor-naphtalin wurde nach I. SCHEID (Lit. 63), 1- und 2-Methoxy-naphtalin nach GATTERMANN-WIELAND dargestellt und wie oben angegeben gereinigt. Schmp. des Nerolins 71-72°, Schmp. der Chlorverbindung 60-62°, Sdp. des 1-Methoxy-naphtalins 235-238°.

3.) Darstellung sonstiger Agenzien

Die Bereitung von Vergleichspräparaten für Infrarot-Messungen wird bei den einzelnen Umsetzungen beschrieben.

Perbenzoesäure (Lit. 65); Acetylen-dicarbonsäure (Lit. 66); Acetylen-dicarbonsäure-dimethylester (Lit. 67); Tetracyano-äthylen: Du Pont de Nemours (USA).

II.) DIE REAKTION DES DIAZO-ESSIGESTERS MIT NAPHTALIN

A.) Benz-norcaradien-carbonsäure-äthylester

1.) Darstellung (Standard-Vorschrift)

160 g (1.25 Mol) zweimal durch Vakuum-Destillation von Schwermetall-Spuren gereinigtes Naphtalin wurde in die auf S. 49 beschriebene Apparatur

gefüllt, die Luft gegen Stickstoff ausgetauscht. Der Reaktionskolben wurde während der gesamten Umsetzung in einem Ölbad mit Hilfe einer Heizplatte mit Energieregler auf 140-150° gehalten. Unter kräftigem Rühren wurde in einem Zeitraum von acht Stunden langsam 28 g (0.25 Mol) DE zugetropft. Um die Tropfen möglichst klein zu halten, war der Tropftrichter zu einer Spitze ausgezogen. Naphtalin, das sich durch Sublimation an den nicht in das Ölbad tauchenden Kolbenwänden abschied, wurde durch zeitweiliges Fächeln herabgeschmolzen. Die Lösung nahm allmählich intensive Gelbfärbung an, im Farbton stärker als der zugesetzte DE. Die Stickstoff-Entwicklung begann nach Zugabe der ersten Tropfen, sie hielt kontinuierlich während der gesamten Reaktionsdauer an. Nach Zugabe des letzten Restes DE wurde noch 20 Minuten bis zum völligen Erliegen der Gasentwicklung weitergerührt. Insgesamt wurden 99% d. Th. Stickstoff (unter Berücksichtigung von Druck- und Temperatur-Bedingungen) entwickelt.

Das gelbe, beim Abkühlen wieder fest werdende Reaktionsgemisch wurde in einen Schwertkolben überführt, überschüssiges Naphtalin im Wasserstrahlvakuum abgezogen (Sdp. 112-114°/13 mm). Neben dem Kohlenwasserstoff enthielt das Destillat Fumarsäure-diäthylester und wenig Benz-norcaradien-carbonester. Um jeden Verlust an zuletzt genannter Verbindung zu vermeiden, wurde aus 500 ml Methanol umkristallisiert. Das hierbei anfallende Naphtalin zeigte keine Depression im Schmp. gegenüber reiner Verbindung. Das schwach gelbe methanolische Filtrat wurde auf ein Drittel des Volumens eingeengt und zu weiterer Kristallisation gestellt. Dieses Verfahren wurde zur weitgehenden Abtrennung des Naphtalins in gleicher Weise noch zweimal wiederholt. Die zuletzt erhaltenen Fraktionen an Kohlenwasserstoff zeigten bereits Depressionen von 5-10° im Schmelzpunkt gegenüber dem erwarteten Rein-Schmp; die schwach gelb gefärbten Kristalle wurden daher in eiskaltem Methanol aufgeschlämmt und nochmals filtriert: Schmp. 80-81°.

Der Destillations-Rückstand wurde zusammen mit den methanolischen Filtraten in einen 150 ml Claisen-Kolben überführt, das Lösungsmittel Methanol bei 50-60° im Wasserstrahl-Vakuum abgezogen. 2.2 g Fumarsäure-diäthylester gingen bei 90-95°/12 mm über.

Bei der sich nun anschliessenden HV-Destillation wurde durch die Siedekapillare Stickstoff gezogen, um Autoxydation zu vermeiden. Das Destillat wurde in 3 Fraktionen aufgefangen:

2.7 g Sdp. bis 96°/0.01 mm Naphtalin
31.0 g Sdp. 96-120°/0.01 mm hellg. Öl, Benz-norcaradien-ester
4.2 g Sdp. 120-165°/0.01 mm orangegelbes, zähflüssiges Öl

Als Destillations-Rückstand blieben 6.8 g in der Wärme dickflüssiges, beim Abkühlen glasig erstarrendes schwarzes Harz.

2.) Variation der Versuchsbedingungen

Der in der Standard-Vorschrift beschriebene Ansatz (Nr. 5 in der Tabelle) zeitigte die beste Ausbeute von 58% d. Th. an Benz-norcaradien-Rohester, bezogen auf eingesetzten DE. Vorangegangene Versuche ergaben wertvolle Aufschlüsse über optimale Reaktionsbedingungen.

Abkürzungen in folgender Tabelle: Aufarbeitung des Umsetzungs-Produktes

a) Auskristallisieren des Naphtalins aus dem Gesamt-Reaktionsprodukt
b) Auskristallisieren des Naphtalins nach vorausgegangener Destillation
c) HV-Destillation

Nr	DE Mol	Na-Überschuss	Aufarb.	HV-Destillation 1. + 2. Fraktion	Ausb. 1. Fr.	Ausb. 2. Fr.	Fumarester	Rückstand	N_2
1	0.23	5fach	a,c	120- 23°/1.2mm 123- 54°/1.2mm	23 g (47%)	6.2	14%	5.2g	98%
2	0.07	15fach	c	97-116°/0.005 116-160°/0.005	5.8 g (44%)	1.5	---	---	---
3	0.23	5fach	c	120- 23°/1.2mm 123- 54°/1.2mm	20.9 g (42%)	6.0	---	---	---
4	0.46	5fach	a,c	97-119°/0.004 119-165°/0.005	55.6 g (55%)	13	---	6.9 g	---
5	0.25	5fach	b,c	96-120°/0.01 120-165°/0.01	31.0 g (58%)	4.2	14%	6.8 g	99%

Der Vergleich der Ansätze 1), 3), und 5) zeigt, dass eine wesentliche Verbesserung der Ausbeute eintritt, wenn man den Hauptteil Naphtalin nicht durch sofortige Destillation sondern durch Auskristallisieren des in Methanol gelösten Reaktionsproduktes oder, besser, durch Auskristallisieren des im Wasserstrahl-Vakuum destillierten Roh-Naphtalins (s. Standard-Vorschrift) entfernt. - Der Versuch 4) erwies sich als notwendig, da es sich zeigte, dass die Siedegrenzen bei 1) und 3) über nur 3° als zu gering gewählt waren. Ein erheblicher Anteil der 2. Rohester-Fraktion bestand noch aus Benz-norcaradien-carbonester. - Die Ausbeuten sind bei Wahl eines 15fachen Überschusses an Naphtalin schlechter wie der 2. Ansatz lehrt. Ein Optimum zwischen zu starker Fumar-ester-Bildung und Verlust an gebildetem Norcaradien-ester mag bei gegebener Aufarbeitung etwa bei Wahl eines 5fachen Überschusses an der Naphtalin-Komponente liegen.

3.) Bromtitration des Rohesters der 1. HV-Fraktion

Der Benz-norcaradien-Anteil eines gegebenen Estergemisches lässt sich bequem durch Bromtitration der Doppelbindung bestimmen. Die Halogen-Aufnahme erfolgt in der Kälte sehr rasch und bleibt bei der Bromierung einer Doppelbindung stehen.

Als zuverlässigste Methode zur quantitativen Bestimmung sowohl des Esters als auch der entsprechenden Säure erwies sich folgende: 1-2 mMol Substanz werden mit eingestellter ca 0.2n Brom-Eisessig-Lösung tropfenweise versetzt. Man wartet jeweilige Entfärbung ab, das Titrationsgefäss wird mit geringem Brom-Überschuss 15 Minuten bei Zimmertemperatur verschlossen stehen gelassen. Anschliessend wird mit Thiosulfat-Jod-Stärke rasch zurücktitriert.

Quantitative Bestimmung des Benz-norcaradien-Anteiles der 1. Esterfraktion des 1. Ansatzes:

Einwaage:	312 mg = 1.46 mMol	
Verbrauch	Brom-Eisessig 0.209 n, bei geringem Überschuss	13.63 ml
Verbrauch	Brom-Eisessig 0.100 n, bei geringem Überschuss	28.25 ml
Verbrauch	$S_2O_3^{--}$ 0.1n	2.70 ml
Verbrauch	Brom-Eisessig 0.1 n	27.80 ml

Demnach Benz-norcaradien-Anteil: 95%.

4.) Gehaltsbestimmung des Rohproduktes durch Infrarot-Analyse (4. Ansatz)

Alle in dieser Arbeit beschriebenen IR-Messungen wurden mit einem Leitz-Ultrarot-Spektrographen gemacht [+]. Die Messungen zur quantitativen Bestimmung der Komponenten eines Gemisches wurden wie folgt ausgeführt:

Zuerst wurden die IR-Spektren der Mischung und, soweit als möglich, aller im Gemisch zu erwartenden Reinkomponenten aufgenommen. Für die Wahl des Lösungsmittels war möglichst geringe Eigenabsorption in einem Messbereich, in dem spezifische Banden gefunden wurden, massgebend. Sein Einfluss wurde darüberhinaus ohne Ausnahme kompensiert. Die Mess-Küvetten trugen eine Einspritz-Öffnung, um — eine Voraussetzung für quantitative Messungen — konstante Schichtdicke während einer Messreihe zu gewährleisten. Die Füllung der Küvetten erfolgte mit einer Injektionsspritze, die Entleerung mit Durchblasen von Pressluft.

[+] Frl. I. Ziegler sowie Herrn Dr. I. Ugi, Herrn M. Huber, Frl. E. Anneser und Fr. W. Jira sei für die Ausführung der spektroskopischen Messungen herzlich gedankt.

Es gelang bei allen vermessenen Reinsubstanzen Banden zu finden, die sich als spezifisch für diese Verbindung erwiesen. Die Bestimmung des Gehaltes einer Rein-Komponente im Gemisch erfolgte durch Vergleich der Extinktionen dieser Banden, die nach dem Beer'schen Gesetz den Konzentrationen proportional sind. Sie errechnen sich aus:

$$\log \frac{\text{Distanz von Durchlässigkeit in \% von O bis Basislinie}}{\text{Distanz von Durchlässigkeit in \% von O bis Bandenspitze}} = \text{Extinktion}$$

Die IR-Spektren der Reinsubstanzen werden im Anhang aufgeführt.

Darstellung von Benz-norcaradien-carbonsäure-äthylester

2.03 g Benz-norcaradien-carbonsäure wurden in 100 ml absolutem Äthanol, dem 1 ml konz. Schwefelsäure zugegeben wurde, zwanzig Stunden am Rückfluss gekocht. Nach dem Erkalten der farblosen Lösung wurden etwa 70 ml des Alkohols in einem Wasserbad von 30-40° im Wasserstrahl-Vakuum abgezogen, der Rückstand in 100 ml Wasser gegossen und fünfmal mit Methylenchlorid ausgezogen. Die Lösung wurde zweimal mit 10 ml 10proz. Natronlauge von nicht veresterter Säure befreit und mit Wasser durchgeschüttelt. Nach dem Trocknen über $CaCl_2$ wurde das Lösungsmittel entfernt und HV-destilliert:

1.79 g farbloses Öl, Sdp. 97-98°/0.004, nach viermaliger Rektifikation:

Analyse: (84) 4.590 mg Substanz, 13.09 mg CO_2, 2.67 mg H_2O

$C_{14}H_{14}O_2$ (214.25)	Ber.	C	78.48	H	6.58
	Gef.	C	77.83	H	6.51

Darstellung von Naphtyl-essigsäure-äthylester

1-Naphtyl-essigsäure (68). Schmp. nach Umkristallisieren aus wässrigem Äthanol 129-130°. Veresterung mit Äthylalkohol wie oben angegeben. Aus 2.75 g Säure wurden 2.05 g Ester vom Sdp. 99-101° 0.004 mm erhalten.

IR-Bestimmungen

Die Messungen wurden in Cyclohexan als Lösungsmittel vorgenommen. Für den Benz-norcaradien-ester wurde eine spezifische Bande bei 12.9 µ ausgewertet. Die quantitative Bestimmung ergab einen Gehalt von 88% des Rohester-Gemisches. Im Mischungsspektrum traten daneben keine Anzeichen für ein Vorliegen von Naphtyl-essigester auf. Bei dem Restbetrag gegen 100% handelt es sich, wie präparativ bewiesen (s. u.), zum grossen Teil um den Diester (nochmalige Anlagerung von Carbäthoxy-methylen an Benz-norcaradien-ester).

B.) Reaktionen der Benz-norcaradien-carbonsäure

1.) Verseifung des Esters

12.7 g Rohester (1. HV-Fraktion des 4. Ansatzes) wurde durch fünfstündiges Kochen unter Rückfluss in methanolischer Kalilauge (5.5 g KOH in 40 ml Methanol) verseift. Nach wenigen Minuten wurde die anfänglich hellgelbe Lösung braun und die ersten Anteile des Kaliumsalzes der Benz-norcaradien-carbonsäure fielen farblos kristallin aus. Die Fällung war auch nach beendigter Verseifung nicht quantitativ. Eine Probe der abfiltrierten Kristalle erwies sich als stark hygroskopisch, die wässrige Lösung gab beim Ansäuern mit konz. Salzsäure farblosen Niederschlag, der im Misch-Schmp. mit Benz-norcaradien-carbonsäure keine Depression ergab. Es wurde auf eine Abtrennung des Kaliumsalzes verzichtet, die klare Lösung mit 30 ml Wasser versetzt und im Wasserstrahl-Vakuum vom Methanol befreit. Aus der klaren, schwach braun gefärbten Lösung fielen beim Ansäuern in der Kälte mit konz. Salzsäure 10.0 g (91% d. Th.) schwach braun gefärbter, kristalliner Niederschlag vom Schmp. 159-161°. Die Säure lässt sich ausgezeichnet aus Methanol, Äthanol, Benzol, Cyclohexan oder Essigester umkristallisieren. Sie ist in der Wärme beträchtlich in Wasser löslich. Die reine Verbindung kristallisiert aus Methanol in harten, farblosen Stäbchen vom Schmp. 166-167°.

Analyse (2): 4.111 mg Substanz 11.598 mg CO_2, 1.959 mg H_2O

$C_{12}H_{10}O_2$ (186.20) Ber. C 77.40 H 5.41
Gef. C 76.99 H 5.33

Die oben verseifte 1. HV-Fraktion des 4. Ansatzes (s. Tabelle) enthält nach IR-Messungen nur 88% Benz-norcaradien-ester. Die präparative Trennung von Begleitsubstanzen gelang durch fraktionierte Verseifung: 34 g (0.16 Mol) Rohester wurden aufeinanderfolgend mit je 1.5 g (0.003 Mol) KOH verseift. Die Schmelzpunkte der erhaltenen Rohsäuren betrugen:

A: 137-141° B: 148-150° C: 159-160°
D: 159-160° E: 161-162° F: 161-163° G: 162-164°

Der Verseifungs-Rückstand nach der letzten Fraktion erwies sich als 350 mg Naphtalin: Nachweis durch Misch-Schmp.

Als Verunreinigung der ersten und zweiten Verseifungsfraktion wurde der Dicarbonsäure-halbester (entstanden durch Umsetzung von 2 Mol DE mit Naphtalin) erkannt. Die Fraktionen A und B wurden noch einmal mit einem Überschuss

KOH verseift, das nun anfallende Säuren-Gemisch in Benzol aufgekocht. 320 mg noch stark verunreinigter Kristalle vom Schmp. 215-221° verblieben ungelöst. Nach Umkristallisation der Dicarbonsäure aus Benzol-Methanol im Misch-Schmp. mit einem Rein-Präparat der trans-Dicarbonsäure keine Depression.

2.) Katalytische Hydrierung

370 mg (1.98 mMol) Benz-norcaradien-carbonsäure wurden in 20 ml Methanol gelöst und mit 58 mg PtO_2 bei Zimmertemperatur hydriert. Insgesamt wurden 61 ml Wasserstoff aufgenommen, d. i. 97% d. Th. bei Berücksichtigung von Druck- und Temperatur-Bedingungen, auf eine Doppelbindung bezogen. Nach dem Einengen der methanolischen Lösung wurden 365 mg (97% d. Th.) farblose, pulvrige Kristalle erhalten. Nach dreimaliger Umkristallisation aus Methanol Schmp. 160-161°.

Analyse (11) 4.212 mg Substanz, 11.887 mg CO_2 2.380 mg H_2O

$C_{12}H_{12}O_2$ (188.22) Ber. C 76.57 H 6.42
Gef. C 77.01 H 6.32

Der Versuch wurde bei 50° wiederholt. Auch in diesem Falle stimmte die Aufnahme von Wasserstoff mit der Hydrierung nur einer Doppelbindung überein.

Das IR-Spektrum der Benz-norcaradien-carbonsäure zeigt keine „Cyclopropan-Banden" (vgl. Anhang).

3.) Bromierung

1.02 g Benz-norcaradien-carbonsäure wurde in 5 ml Chloroform gelöst; dazu wurde bis zur jeweiligen Entfärbung in der Kälte eine etwa 20proz. Lösung von Brom in Chloroform zugetropft. Noch während des Zutropfens fiel ein blassgelber, kristalliner Niederschlag aus. Das Reaktionsgemisch wurde mit einem geringen Überschuss an Brom 2 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen, die nadelförmigen Kristalle abgesaugt: 1.79 g (93% d. Th.) mit Schmp. 158 bis 159° u. Z.. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Cyclohexan farblose Nadeln vom Zp. 161-162°. Die Analyse findet sich bereits bei E. BUCHNER (Lit. 28), der Schmp. 168° angibt.

4.) Darstellung der Brom-benz-norcaradien-carbonsäure

2.70 g Benz-norcaradien-carbonsäure-dibromid wurden im Mikrokölbchen im Wasserstrahl-Vakuum langsam erwärmt. Bei 135-140° trat teilweises Schmelzen und Gasentwicklung ein, die etwa 20 Minuten anhielt. Gegen Ende

der Reaktion erstarrte die Schmelze allmählich. Sie wurde aus Cyclohexan-Essigester umkristallisiert. Schmp. der farblosen Nadeln 183-184°.

Analyse (68): 4.023 mg Substanz 8.049 mg CO_2 1.171 mg H_2O

$C_{12}H_9O_2Br$ (265.11) Ber. C 54.36 H 3.42
Gef. C 54.60 H 3.25

5.) Geschwindigkeit der Umsetzung mit Perbenzoesäure

Für die kinetische Untersuchung der Umsetzung von Benz-norcaradien-carbonsäure mit Perbenzoesäure erwiesen sich folgende Bedingungen als geeignet: Zu 15 ml frisch gereinigtem Chloroform (ausgeschüttelt mit konz. Schwefelsäure, Wasser, Trocknen über $CaCl_2$, destilliert) wurde in etwa 40proz. Überschuss (bezogen auf die anschliessend zugegebene Benz-norcaradien-Verbindung) eine eingestellte Lösung von Perbenzoesäure in Chloroform zugegeben, die Lösung eine Stunde bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nun wurde in einem Eisbad auf 0° gekühlt und eine eingewogene Menge Benz-norcaradien-carbonsäure zugegeben. Sofort nach deren Lösung wurde eine 1 ml-Probe entnommen, das bei Zugabe von KJ-Lösung freiwerdende Jod wie in O. S. (Lit. 65) angegeben mit Thiosulfat titriert. Die weiteren Titrationen erfolgten in zeitlichem Abstand innerhalb von 29 Stunden. Die Temperatur der Lösungen schwankte zwischen 0-1°.

Einwaage Benz-norcaradien-carbonsäure: 208 mg (1.12 mMol) in 17 ml Chloroform, 1 ml Lösung 0.066 mMol enthaltend								
Titration nach Stunden	h	0	0.2	0.5	0.75	8	9.5	29
Verbrauch $S_2O_3^{--}$ 1/10	ml	1.88	1.86	1.84	1.83	1.52	1.47	1.20
Differenz zur 1. Titration	ml		0.02	0.04	0.05	0.36	0.41	0.68
diese Differenz bez. auf 1 mMol	ml		0.30	0.61	0.76	5.5	6.2	10.0
umgerechnet auf mg PBS	mg		2.1	4.2	5.2	37,	42,	70,
umgerechnet auf mMol PBS	mMol		0.01	0.03	0.04	0.27	0.31	0.51

Graphische Auswertung siehe theoretischen Teil.

6.) Oxydation mit Natriumpermanganat.

Die Oxydation in Aceton-Wasser ergab bessere Ausbeuten als bei Verwendung anderer Lösungsmittel.

4.1 g Benz-norcaradien-carbonsäure wurde in 80 ml stabilisiertem Aceton und 20 ml Wasser aufgekocht und unter kräftigem Rühren innerhalb von 30 Min. spatelspitzenweise mit feingepulvertem $NaMnO_4$ versetzt, bis keine Entfärbung mehr eintrat. Das organische Lösungsmittel wurde nach dem Erkalten im Wasserstrahl-Vakuum vorsichtig abgezogen. Nach Reduktion des Braunsteins unter Eiskühlung mit verd. schwefliger Säure blieben 3.98 g farblose, in Wasser unlösliche Kristalle vom Rohschmp. 235-240° zurück. Umlösen aus Essigester gab 3.6 g (65% d. Th.) farblose Nadeln vom Schmp. 278-279°. Es handelt sich um 1-(o-Carboxy-phenyl)-cyclopropan-2,3-dicarbonsäure.

Analyse (102): 4.386 mg Substanz 9.24 mg CO_2 1.72 mg H_2O

$C_{12}H_{10}O_6$ (250.20)	Ber.	C	57.60	H	4.03
	Gef.	C	57.49	H	4.39

Trimethylester: Aus 5.8 g Tricarbonsäure wurden mit Diazomethan 6.4 g Trimethylester vom Schmp. 55-57° erhalten. Nach Reinigung durch HV-Destillation (Sdp. 153-155°/0.3 mm) und Umlösen aus Cyclohexan lag der Schmp. der farblosen Nadeln bei 68-69°.

Analyse (105): 4.306 mg Substanz 9.71 mg CO_2 2.10 mg H_2O

$C_{15}H_{16}O_6$ (292.28)	Ber.	C	61.64	H	5.51
	Gef.	C	61.54	H	5.46

Versuche zur Anhydridbildung der Tricarbonsäure

Die 1-(o-Carboxy-phenyl)-cyclopropan-2,3-dicarbonsäure ist unzersetzt im HV destillierbar: Sdp 190-200°/0.005 mm. Identifizierung mit der Ausgangssäure durch Misch-Schmp. und gleiches IR-Spektrum.

2.05 g Tricarbonsäure wurden fünf Stunden in Acetanhydrid am Rückflusskühler gekocht. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abgezogen, der schwach gelbe kristalline Rückstand aus wasserfreiem Cyclohexan-Dioxan umgelöst. 1.47 g wurden durch Misch-Schmp. und gleiches IR-Spektrum als Ausgangsmaterial identifiziert.

7.) Partielle Ozonisation

Nach Vorversuchen erwiesen sich folgende Bedingungen als optimal:
2.20 g Carbonsäure wurden in 25 ml Essigester gelöst und bei Zimmertemperatur

mit einem langsamen Strom von 4% Ozon in Sauerstoff behandelt. Arbeiten in einem Kohlendioxyd-Aceton-Kältebad erwies sich wegen schlechter Löslichkeit der Säure als ungünstig. Es wurde 30% überozonisiert, gemessen am erstmaligen Auftreten einer weinroten Färbung einer nachgeschalteten Lösung von Kaliumjodid. Geringere oder stärkere Ozonisierung führte zu kleineren Ausbeuten. Dass das erstmalige Auftreten der weinroten Farbe von Kaliumjodid-Lösung mit der quantitativen Ozonisation einer Doppelbindung zusammenfällt, konnte in einem Vorversuch gezeigt werden, in dem die durch die Strömungsgeschwindigkeit bekannte Menge des O_2-O_3-Gemisches an Ozon titrimetrisch bestimmt worden war.

Die neutrale Aufarbeitung (siehe erschöpfende Ozonisierung) führt wie die in saurer wässriger Lösung zur gleichen 1-(o-Carboxy-phenyl)-cyclopropan-2,3-dicarbonsäure vom Schmp. 278-279°, letztere jedoch in 8% besserer Ausbeute: Die klare, farblose Lösung des Ozonids wurde noch in der Ozonisierfalle mit 20 ml Wasser, 1 ml konz. Salzsäure sowie 2 ml 30proz. H_2O_2 versetzt, der Essigester in einem kräftigen Luftstrom an der Wasserstrahlpumpe in der Kälte abgezogen. In der wässrigen Schicht bildete sich allmählich ein farbloser, schleimiger Niederschlag. Beim anschliessenden dreistündigen Erwärmen auf dem Wasserbad wurde die Fällung kristallin: 1.95 g farblosen Niederschlags vom Schmp. 264-268° (64% d.Th.). Im Misch-Schmp. mit der bei der $NaMnO_4$ Oxydation erhaltenen Tricarbonsäure keine Depression.

Ozonisation des Äthylesters

12.2 g Benz-norcaradien-carbonsäure-äthylester wurden in 60 ml Essigester bei -70° wie oben 30% überozonisiert. Die farblose Lösung wurde mit 30 ml Wasser und 10 ml 30proz. H_2O_2 versetzt, der Essigester in der Kälte abgezogen, der Rückstand nach Zugabe von 8.2 g NaOH in 40 ml Wasser vier Stunden auf dem Dampfbad erwärmt. Beim Ansäuern der klaren, gelben Lösung in der Kälte fielen 10.8 g Tricarbonsäure vom Schmp. 245-249°. Umlösen aus Essigester-Methanol gab 10.3 g 1-(o-Carboxy-phenyl)-cyclopropan-2,3-dicarbonsäure vom Schmp. 269-271°.

8.) Erschöpfende Ozonisation

2.0 g Benz-norcaradien-carbonsäure wurden in 65 ml Eisessig 15 Stunden mit einem langsamen Ozonstrom (4proz. Gemisch Ozon-Sauerstoff) behandelt. Die Temperatur der klaren farblosen Lösung stieg in der ersten halben Stunde auf etwa 40° an. Nach beendeter Reaktion wurden 30 ml 10proz. Wasserstoffperoxyd-Lösung zugegeben und das Reaktionsprodukt über Nacht stehen gelassen. Während des nun folgenden Eindampfens wurde die Zugabe von je 20 ml 8proz. H_2O_2 sechsmal wiederholt. Der trockene kristalline Rückstand war vollkommen in kaltem Wasser löslich.

910 mg farblose, nadelförmige Kristalle vom Schmp. 208-210°. Die Identität mit der trans-Cyclopropan-tricarbonsäure vom Rein-Schmp. 219-220° wurde durch Bestimmung des Misch-Schmp. und den Vergleich der IR-Spektren bewiesen.

trans-Cyclopropan-tricarbonsäure (Lit. 70)

Aus 5.0 g Fumarester und 5.0 g DE wurden nach der Zersetzung des Pyrazolin-Adduktes und der alkalischen Verseifung 2.6 g Tricarbonsäure vom Roh-Schmp. 208-210° erhalten. Nach Umkristallisation aus Äther Schmp. 216-220°.

9.) Versuche zur Darstellung des Benz-norcaradien-aldehyds

a) Reaktion nach Mc FADYEN u. STEVENS

Die Überführung des Benz-norcaradien-carbonsäure-äthylesters in das Hydrazid und die Umsetzung mit Benzolsulfonylchlorid erfolgten in Analogie zur Synthese des entsprechenden einfachen Cyclopropan-carbonsäure-Derivates nach J. D. ROBERTS (Lit. 71). Aus Essigester-Cyclohexan umkristallisiert, konnte die gesuchte Verbindung in 76proz. Ausbeute mit Schmp. 183-184° erhalten werden.

Analyse (116): 3.767 mg Substanz 8.75 mg CO_2 1.63 mg H_2O
3.938 mg Substanz 0.294 ccm N_2

$C_{18}H_{16}O_3N_2S$ (340.40)	Ber.	C 63.51	H 4.74	N 8.23
	Gef.	C 63.39	H 4.84	N 8.23

Nach der Zerlegung des Sulfonates in alkalischem Glykol konnte mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin kein Aldehyd nachgewiesen werden.

b) $LiAlH_4$-Reduktion des Methylanilids.

Aus 12.7 g Carbonsäure konnten mit einem 10proz. Überschuss an Thionylchlorid (über Leinöl destilliert) 12.3 g Säurechlorid erhalten werden: Sdp. 110-112°/0.2 mm, Schmp. 65-67°. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Cyclohexan Rein-Schmp. der farblosen Nadeln 78-79°.

Die Umsetzung zum Methylanilid erfolgte in Analogie zu F. WEYGAND (Lit. 73). Aus 10.2 g Säurechlorid wurden 12.3 g Methylanilid erhalten: Roh-Schmp. 94-96°; umkristallisierbar aus Cyclohexan zu farblosen Stäbchen vom Schmp. 105-106°.

Analyse (115): 2.660 mg Substanz 8.06 mg CO_2 1.51 mg H_2O
6.329 mg Substanz 0.294 ml N_2

$C_{19}H_{17}ON$ (275.34)	Ber.	C 82.87%	H 6.22%	N 5.09%
	Gef.	C 82.69%	H 6.35%	N 5.12%

Nach der $LiAlH_4$-Reduktion in Äther liess sich mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin kein Aldehyd nachweisen.

10.) Darstellung des Diazo-ketons.

Die Umsetzung erfolgte in Analogie zur Darstellung des Naphtyl-diazoketons nach F. ARNDT u. B. EISTERT (Lit. 74). Aus 15.6 g Säurechlorid wurden 16.2 g rohes Diazo-keton vom Schmp. 106-107°erhalten. Umkristallisiert aus Cyclohexan zu schwach gelb gefärbten Nadeln vom Rein-Schmp. 106-107°.

Analyse (126): 4.351 mg Substanz 11.85 mg CO_2 1.94 mg H_2O

$C_{13}H_{10}ON_2$ (210.23)	Ber.	C	74.10	H	4.78
	Gef.	C	74.32	H	4.99

11.) $LiAlH_4$-Reduktion des Benz-norcaradien-carbonsäure-äthylesters

7.3 g des über die Säure gereinigten Äthylesters wurden in 20 ml abs. Äther gelöst und unter kräftigem Rühren zu einem 10proz. Überschuss an $LiAlH_4$ in Äther zugetropft. Die Reaktion geht glatt unter geringer Selbsterwärmung vonstatten. Anschliessend wurde in der Kälte mit 35 ml schwach alkalischem Wasser zersetzt und der Niederschlag von Aluminiumhydroxyd abfiltriert. Er wurde noch zweimal mit Äther ausgekocht. Die gesammelten ätherischen Lösungen wurden nach dem Trocknen über Natriumsulfat vom Lösungsmittel befreit, der Rückstand im HV destilliert: 5.35 g farbloses Öl vom Sdp. 109-111°/0.01 mm. Beim Rektifizieren trat regelmässig ein niedriger siedender Vorlauf auf: 10-20% Sdp. 68 bis 80°/0.008 mm, wahrscheinlich Vinyl-naphthalin.

Zur Charakterisierung des Alkohols wurde das p-Nitro-benzoyl-Derivat dargestellt. Es konnte in nur 25% Ausbeute in blassgelben Kügelchen erhalten werden. Rein-Schmp. 89-90°.

Analyse (91) 4.223 mg Substanz 11.00 mg CO_2 1.83 mg H_2O
4.843 mg Substanz 0.167 ml N_2

$C_{19}H_{15}O_4N$ (321.32)	Ber.	C	71.02	H	4.70	N	4.38
	Gef.	C	71.08	H	4.85	N	4.71

Bei allen Versuchen, aus dem Alkohol das Tosylat darzustellen, erfolgte quantitative Umlagerung zu 1-Vinyl-naphtalin. Über die gewählten Umsetzungsbedingungen bei Zimmertemperatur unterrichtet folgende Tabelle:

Lösungsmittel	Pyridin	Petroläther	Petroläther	Petroläther	Petroläther
Reaktionszeit	20 h	12 h	4 h	4 h	4 h
Menge Tos-Cl	110%	100%	100%	100%	100%
alkal. Kompon.	Pyridin	Pyridin	Pyridin	Triäthyl-amin	
deren Menge	Übersch.	Übersch.	100%	200%	100%
Abtrenn. Tos-Cl	Bicarb.	Abfiltr.	Abfiltr.	Abfiltr.	Abfiltr.
Abtrenn. alkal. K.	HCl	HV-Dest.	---	HV-Dest.	---
Literatur	(64)				

Auch beim Schütteln des Alkohols mit wässriger Salzsäure erfolgt unter Wasserabspaltung Umlagerung zum ungesättigten aromatischen Kohlenwasserstoff. Der Strukturbeweis des 1-Vinyl-naphtalins wurde wie folgt geführt:

a) Oxydation von 1-Vinyl-naphtalin mit $KMnO_4$ in Aceton

1.25 g Vinyl-naphtalin wurde in 25 ml stabilisiertem Aceton gelöst und spatelspitzenweise festes $KMnO_4$ unter Kühlung zugegeben, bis keine Entfärbung mehr eintrat. Die Aufschlämmung wurde zwei Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen, das Lösungsmittel Aceton im Wasserstrahl-Vakuum abgezogen, der Rückstand mit verd. schwefl. Säure reduziert. Ungelöst blieben 0.94 g farblose Kristalle vom Schmp. 146-148°. Umkristallisiert aus Cyclohexan zu farblosen Nadeln vom Rein-Schmp. 155-156°.
Die Identität mit authent. 1-Naphtoesäure wurde bewiesen durch Misch-Schmp. und Vergleich der IR-Spektren.

b) Katalytische Hydrierung von 1-Vinyl-naphtalin

1.07 g Vinyl-naphtalin wurde in Methanol bei Zimmertemperatur mit Pt/H_2 hydriert: Aufnahme innerhalb einer halben Stunde von 101% d.Th. an Wasserstoff, bezogen auf eine Doppelbindung. Aufarbeitung durch mehrmalige Destillation: Sdp. 63-63.5°/0.003 mm, farblose Flüssigkeit.

Analyse (108) 5.012 mg Substanz 16.93 mg CO_2 3.40 mg H_2O

$C_{12}H_{12}$ (156.22) Ber. C 92.25 H 7.70
Gef. C 92.18 H 7.59

c) Polymerisation von Vinyl-naphtalin zu Poly-benzstyrol

Beim Versuch, 1-Vinyl-naphtalin im Wasserstrahl-Vakuum zu destillieren, geht es bei 150° Ölbad-Temperatur rasch in ein Polymeres über: farbloses amorphes Glas mit einem Erweichungspunkt bei ca. 180°. Es wurde wiederholt aus Dioxan durch Umfällen mit Cyclohexan zu reinigen versucht:

Analyse (103) 4.400 mg Substanz 14.94 mg CO_2 2.52 mg H_2O

$(C_{12}H_{10})_x$ $(154.20)_x$ Ber. C 93.46 H 6.53
Gef. C 92.66 H 6.41

d) Umsetzung von Vinyl-naphtalin mit Malein-anhydrid

1.09 g (6 mMol) Vinyl-naphtalin wurde mit 0.70 g (7 mMol) Maleinanhydrid eine Stunde auf dem Wasserbad gehalten. Die anfänglich farblose Schmelze wurde schwach gelb, nach etwa 10 Minuten setzte rasche Kristallisation ein: Roh-Schmp. 135-137°, umkristallisiert aus wasserfreiem Dioxan, Rein-Schmp. der farblosen verfilzten Nadeln 181.5-183°, ref (Lit. 69) 186-189°.

Analyse (107) 4.126 mg Substanz 11.56 mg CO_2 1.67 mg H_2O

$C_{16}H_{12}O_3$ (252.26) Ber. C 76.19 H 4.79
Gef. C 76.46 H 4.53

12.) Isomerisierung der Benz-norcaradien-carbonsäure zur Naphthyl-1-essigsäure

2.34 g Benz-norcaradien-carbonsäure wurden in 10 ml Acetanhydrid gelöst und nach Zugabe von 3 Tropfen konz. Schwefelsäure vier Stunden bei 120-130° am Rückfluss gekocht. Die klare Lösung wurde rasch braun. Nach dem Abkühlen wurde mit 20 ml Wasser einige Minuten auf dem Wasserbad erwärmt. Während der Hydrolyse des Anhydrids trat Aufhellung der Farbe zu Hellgelb ein. Noch in der Wärme fielen 1.36 g farblose Nadeln vom Roh-Schmp. 127-129°. Rein-Schmp. nach Umkristallisation aus wässrigem Methanol 130-131°. Weitere 320 mg gleicher Säure liessen sich durch Ausschütteln der Mutterlauge mit Äther und Umlösen des braunen halbkristallinen Rückstandes aus wässrigem Methanol gewinnen. Die Identität mit Naphtyl-1-essigsäure wurde bewiesen durch gleichen Misch-Schmp. mit einem Vergleichspräparat (vgl. S. 55) und durch gleiches IR-Spektrum. Gesamtausbeute 72% d. Th.

13.) Isomerisierung des Benz-norcaradien-esters zum Cycloheptatrien-Derivat

10.3 g Benz-norcaradien-carbonester wurden in einem 30 ml Schliffkolben 4 Stunden unter Stickstoff auf 260-265° erhitzt. Das braune, nun dickflüssige Öl wurde im Hochvakuum destilliert: 7.3 g farbloses Öl vom Sdp. 108-109°/0.01mm.

Als Rückstand verblieb 1.8 g dunkles Harz. Bei einem vorausgegangenen Versuch (2 g 30 Stunden bei 240-250°) wurden wesentlich geringere Mengen an Cycloheptatrien-ester isoliert.

a) 1,2-Benz-cycloheptatrien-4-carbonsäure

Der Äthylester wurde analog S. 56 verseift, jedoch wurde 8 Stunden unter Rückfluss gekocht, da die Verseifung nach 5 Stunden offensichtlich noch nicht beendet war. Nach der Aufarbeitung wurden aus 8.0 g Rohester 5.2 g Carbonsäure vom Schmp. 124-129° gewonnen. Umkristallisiert aus wässrigem Äthanol und Cyclohexan zu farblosen Nadeln vom Schmp. 160-161.5°.

Säuretitration: 43.9 mg Substanz in 20 ml Äthanol
2.23 ml NaOH (n = 0.105)
Säureäquivalent ber. 186, gef. 188

Analyse (100) . 3.573 mg Substanz 10.14 mg CO_2 1.75 mg H_2O

$C_{12}H_{10}O_2$ (186.2) Ber. C 77.40 H 5.41
Gef. C 77.45 H 5.48

Eine Isomerisierung zur Naphthyl-essigsäure gelingt nicht unter den bei der Umlagerung der Benz-norcaradien-carbonsäure beschriebenen Bedingungen (vgl. S. 64); das Ausgangsmaterial konnte quantitativ wiedergewonnen werden. Versuche zur Umsetzung mit Maleinanhydrid oder Tetracyano-äthylen verliefen ebenfalls ohne Erfolg.

b) Rückveresterung der Benz-cycloheptatrien-carbonsäure mit Äthanol

erfolgte wie auf S. 55 beschrieben. Aus 630 mg Carbonsäure wurden 625 mg Äthylester als farbloses Öl vom Sdp. 103-104°/0.005 mm erhalten. Nach mehrmaliger HV-Destillation wurde analysiert.

Analyse (112) . . . 5.148 mg Substanz 14.68 mg CO_2 2.95 mg H_2O

$C_{14}H_{14}O_2$ (214.25) Ber. C 78.48 H 6.58
Gef. C 77.82 H 6.41

c) Hydrierung der Benz-cycloheptatrien-carbonsäure

erfolgte wie auf S. 57 angegeben. Es wurden zwei Moläquival. Wasserstoff aufgenommen, bei der semiquantitativen Verfolgung der Hydriergeschwindigkeit wurde keine Änderung nach Sättigung nur einer Doppelbindung festgestellt. Aus 655 mg ungesättigter Säure wurden 660 mg hydrierte Verbindung vom Roh-Schmp. 114-115° erhalten. Umlösen aus wässrigem Äthanol und Cyclohexan zu farblosen Nadeln vom Rein-Schmp. 115-116°.

Analyse (111) 4.101 mg Substanz 11.33 mg CO_2 2.70 mg H_2O

$C_{12}H_{14}O_2$ (190.23) Ber. C 75.84 H 7.41
Gef. C 75.40 H 7.37

d) $LiAlH_4$-Reduktion des Benz-cycloheptatrien-carbonesters.

Zur Umsetzung und Aufarbeitung vgl. S. 62 . Aus 1.50 g des über die Säure gereinigten Esters wurde 1.25 g Alkohol als farbloses, dickflüssiges Öl vom Sdp. 97-98°/0.001 mm erhalten. Zur Reinigung wurde fünfmal rektifiziert.

Analyse (110) 5.511 mg Substanz 16.70 mg CO_2 3.36 mg H_2O

$C_{12}H_{12}O$ (172.21) Ber. C 82.69 H 7.02
Gef. C 82.70 H 6.82

Der Alkohol kann im Gegensatz zum entsprechenden Benz-norcaradien-Derivat nach dem Schütteln mit wässriger Salzsäure wiedergewonnen werden.

14.) Umsetzungen der Benz-norcaradien-carbonsäure als Dien

war erwartungsgemäss kein Erfolg beschieden. Diels-Alder-Reaktionen wurden versucht mit Malein-anhydrid, Azoester, Acetylen-dicarbonsäure-dimethylester und Tetracyano-äthylen. Das Ausgangsmaterial konnte in allen Fällen quantitativ wiedergewonnen werden.

C.) Reaktion des Benz-norcaradien-carbonesters mit Diazo-essigester

1.) Dicarbonsäuren aus dem Reaktionsprodukt Naphtalin + Diazo-essigester

a) Isolierung

Die nach der Umsetzung von Naphtalin und Diazo-essigester erhaltene 2. HV-Fraktion (Sdp. 119-165°/0.005 mm) erstarrt nach nochmaligem Destillieren zu einem halbkristallinen Brei. (Sdp. 146-152°/0.01 mm). Durch Tieftemperatur-Kristallisation aus leichtsied. Petroläther wurden aus 43.0 g Rohester 11.5 g reiner trans-Ester vom Schmp. 87-87.5° in Form farbloser Nadeln erhalten, die sich nach der Verseifung in unten beschriebene trans-Dicarbonsäure vom Schmp. 279-280° überführen lassen.

Analyse (73) 4.467 mg Substanz 11.72 mg CO_2 2.70 mg H_2O

$C_{18}H_{20}O_4$ (300.34) Ber. C 71.98 H 6.72
Gef. C 71.76 H 6.76

Nach der Verseifung in methanolischem KOH (vgl. S. 56) konnten aus dem restlichen Rohester 25.4 g Rohdicarbonsäure vom Schmp. 126-133° erhalten werden. Es gelang durch zeitraubende fraktionierte Kristallisation aus Essigester, dieses Gemisch in zwei reine Dicarbonsäuren zu trennen. Als schwerer lösliche Komponente konnten 7.2 g trans- (Schmp. 279-280°), als leichter löslicher Bestandteil 2.1 g cis-Dicarbonsäure (Schmp. 270-271°) isoliert werden. Im Misch-Schmp. Depression über 30°.

trans-1,2,3,4-Bis-carboxy-methylen-1,2,3,4-tetrahydronaphtalin

Analyse (20) 4.234 mg Substanz 10.753 mg CO_2 1.855 mg H_2O

$C_{14}H_{12}O_4$ (244.23) Ber. C 68.84 H 4.95
Gef. C 69.30 H 4.90

Säuretitration: 42.1 mg Substanz in 25 ml 80proz. Äthanol
2.890 ml NaOH (n = 0.1174)
Säureäquivalent ber. 122, gef. 124

cis-1,2,3,4-Bis-carboxy-methylen-1,2,3,4-tetrahydronaphtalin

Analyse (108) 4.148 mg Substanz 10.48 mg CO_2 1.88 mg H_2O

$C_{14}H_{12}O_4$ (244.23) Ber. C 68.84 H 4.95
Gef. C 68.36 H 5.03

Säuretitration: 50.5 mg Substanz in 20 ml 50proz. Äthanol
3.47 ml NaOH (n = 0.117)
Säureäquivalent ber. 122, gef. 124

b) Spaltung der trans-Dicarbonsäure in optische Antipoden.

Sie erfolgte in Anlehnung an die Spaltung der Traubensäure nach J. READ (Lit. 75). 2.0 g Dicarbonsäure (8.2 mMol) wurden in der Wärme in 30 ml eines Gemisches von Wasser-Äthanol (1:1) gelöst und nach Zusatz von 2.50 g wasserfreiem Cinchonin (8.5 mMol) 10 Minuten unter Rückfluss gekocht. Beim Erkalten schied sich aus der klaren farblosen Lösung ein farbloses Harz aus, das erst nach längerem Digerieren bei mässiger Wärme und nach Anreiben durchkristallisierte. Die noch etwa 60° warme Lösung wurde vom Niederschlag abfiltriert. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Methanol:Wasser (1:1) wurden 1.65 g farblose Nadeln erhalten, die sich oberhalb 240° unter Braunfärbung zersetzten. Das Salz wurde mit verd. Ammoniak zerlegt, die vom Cinchonin abfiltrierte Lösung mit verd. Schwefelsäure angesäuert. Die anfallende Dicarbonsäure wurde dreimal aus wässrigem Äthanol umkristallisiert. Sie zeigte in absolutem Äthanol einen spez. Drehwert bei 26° von +35.4°. Rein-Schmp. der farblosen Nadeln 299-300°.

Säuretitration: 38.1 mg Substanz in 20 ml 50proz. Äthanol
2.60 ml NaOH (n = 0.117)
Säureäquivalent ber. 122, gef. 122

Analyse (133) 4.455 mg Substanz 11.30 mg CO_2 2.03 mg H_2O

$C_{14}H_{12}O_4$ (244.23) Ber. C 68.84 H 4.95
Gef. C 69.22 H 5.10

Die Trennung der cis-Dicarbonsäure gelang nicht. Aus 550 mg Dicarbonsäure wurden 480 mg Salz in farblosen Nadeln erhalten. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Methanol-Wasser wurde mit Ammoniak gespalten, die Dicarbonsäure mit verd. Schwefelsäure ausgefällt, Roh-Schmp. 268-270°, mit dem Ausgangsmaterial im Misch-Schmp. keine Depression. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Methanol-Wasser zeigte die Säure keine optische Aktivität.

c) Derivate der isomeren Dicarbonsäuren

Rückveresterung der cis-Säure mit Äthanol

erfolgte wie auf S. 55 beschrieben. Aus 510 mg Dicarbonsäure wurden 530 mg Diäthylester vom Sdp. 135-136° 0.009 mm erhalten. Das farblose Öl kristallisiert nach längerem Stehen, Roh-Schmp. 55-56°. Umkristallisiert aus Petroläther zu kompakten Nadeln vom Rein-Schmp. 59-60°. Das UV-Spektrum gleicht vollkommen dem des trans-Esters (vgl. S. 21), im Misch-Schmp. jedoch kräftige Depression.

Bei der katalytischen Hydrierung, Bromierung, $KMnO_4$-Oxydation erwiesen sich sowohl trans- als auch cis-Säure resistent.

Umsetzung mit Acetanhydrid-Schwefelsäure

führt nicht zu Isomerisierung, sondern gab das Ausgangsmaterial quantitativ wieder.

Erschöpfende Ozonisation des trans-Dicarbonsäure-dimethylesters

3.20 g Dicarbonsäure wurden mit Diazomethan verestert. Die farblosen Nadeln der Dimethyl-Verbindung vom Roh-Schmp. 93-94° wurden aus Petroläther umkristallisiert: Rein-Schmp. 96-97°.

Analyse (67) 4.120 mg Substanz 10.61 mg CO_2 2.33 mg H_2O

$C_{16}H_{16}O_4$ (272.29) Ber. C 70.57 H 5.92
Gef. C 70.28 H 6.33

2.32 g Dimethylester wurden in 25 ml Essigester gelöst und 20 Stunden in einem langsamen Sauerstoff-Ozon-Strom ozonisiert; die anfänglich schwach gelbe Farbe der Lösung verschwand nach ca 5 Stunden. Es wurde mit 15 ml Wasser und 2 ml 30proz. wässrigem Wasserstoffperoxyd versetzt, der Essigester in einem Luftstrom bei Zimmertemperatur abgezogen. Nach mehrstündigem Stehen im Kühlschrank fielen 255 mg farbloser Niederschlag vom Schmp. 218 bis 220°. Der Dimethyl-ester der Dicyclopropyl-tetracarbonsäure wurde aus Essigester-Cyclohexan und verd. Äthanol zu farblosen, stäbchenförmigen Kristallen vom Rein-Schmp. 221-222° umkristallisiert.

Analyse (60) 4.242 mg Substanz 7.91 mg CO_2 1.98 mg H_2O

$C_{12}H_{14}O_8$ (286.19) Ber. C 50.37 H 4.93
Gef. C 50.89 H 5.22

Die Säuretitration ist mit dem Diester der Tetracarbonsäure schwer auszuführen, da rasch teilweise Verseifung eintritt. Es wurde daher die Tetracarbonsäure titriert:

Säuretitration: 34.3 mg Diester in 10 ml 50proz. Äthanol
6.10 ml NaOH (n = 0.115), 2.15 ml HCl (n = 0.100)
Säureäquivalent ber. 64.4, gef. 63.8

Aus dem Filtrat lässt sich nach Alkalischmachen und Einengen der Lösung auf ein Drittel des ursprünglichen Volumens 390 mg Kalium-oxalat isolieren. Nach dessen Abtrennung wurde mit konz. Salzsäure angesäuert und erschöpfend mit Äther perforiert. An der Wand des den Äther enthaltenden Kolbens erfolgte dabei geringe Krusten-Bildung der Tetracarbonsäure.

$LiAlH_4$-Reduktion des trans-Diäthylesters

erfolgte wie beim Benz-norcaradien-carbonsäure-äthylester beschrieben (vgl. S.62). Aus 2.05 g Diäthylester wurden 1.40 g Diol vom Roh-Schmp. 97-99° erhalten. Umkristallisiert aus Benzol zu farblosen Nadeln vom Rein-Schmp. 124-125°.

Analyse (95) 4.325 mg Substanz 12.24 mg CO_2 2.94 mg H_2O

$C_{14}H_{16}O_2$ (216.27) Ber. C 77.73 H 7.45
Gef. C 77.23 H 7.61

d) Quantitative Isomeren-Verhältnisse

Das Ester-Rohgemisch der 2. HV-Fraktion nach der Umsetzung von Naphtalin mit Diazo-essigester (Sdp. 146-152°/0.01 mm) enthält zum grossen Teil den trans-Diester. Die quantitative IR-Untersuchung wurde durch Anreicherung der cis-Komponente erleichtert. Nach Abtrennung der Hauptmenge des krist. trans-Diesters (8.25 g vom Schmp. 87-87.5° aus 30.5 g) wie oben wurde das restliche Estergemisch (21.35 g) bei 148-154°/0.01 mm destilliert und in Cyclohexan IR-analysiert.

trans-Ester: 11.9 μ, Gehalt im Restgemisch 48%, Gehalt im Rohester: 63%
cis-Ester: 11.1 μ, Gehalt im Restgemisch 36%, Gehalt im Rohester: 24%

2.) Kupferkatalysierte Umsetzung des Benz-norcaradien-esters mit DE.

Über die Bedingungen und Erfolge einer getrennten katalysierten und nichtkatalysierten Umsetzung von rohem Benz-norcaradien-carbonester mit DE unterrichtet folgende Tabelle:

Eingesetzt: 122 g Benz-norcaradien-ester und 12.0 g DE.
Reaktionszeit sechs Stunden.

Gattermann-Kupfer	Reaktionstemp.	1. Fraktion	Ausbeute	2. Fraktion	Ausbeute
---	135-150°	115-130°/0.8	98 g	149-173°/0.8	12.7 g
1.8 g	95-105°	105-125°/0.8	88 g	146-173°/0.8	20.5 g

III.) DIE REAKTION DES DIAZO-ESSIGESTERS MIT BENZOL

A.) Umsetzung

Die Umsetzung wurde in Analogie zur Vorschrift von G. GRUNDMANN u. G. OTTMANN (Lit. 21) vorgenommen. Es stand ein 2-Liter-Autoklav (Werkstoff Remanit) zur Verfügung, in den ein 500 ml Erlenmeyer-Kolben gestellt werden konnte. Das Reaktionsgefäss, das über das Thermometer-Tauchrohr gezogene Glasrohr sowie die zum Abdichten der Kolbenöffnung notwendige Glaswolle waren sorgfältig mit konz. Salpetersäure von Schwermetallspuren gereinigt worden. Aus 300 ml Benzol und 15 ml DE wurden 14.7 g schwach gelb gefärbtes dünnflüssiges Öl vom Sdp. 53-57°/0.01 mm erhalten.

In einem Parallel-Versuch in 210 ml Tetrachloräthan als Lösungsmittel wurden aus 59 ml Benzol und 15 ml Diazo-essigester 2. 73 g Rohester vom Sdp. 52-56°/0. 008 mm gewonnen.

B.) Infrarot-Untersuchung der Rohester

Die kräftigen Banden des Phenyl-essigsäure-äthylesters bei 8. 75 und 13. 9 μ treten im Rohester-Spektrum nicht auf. Fumarsäure-diäthylester wurde zu 14% (Bande bei 10. 22 μ) nur beim Versuch in Tetrachloräthan gebildet, in dem ein weniger grosser Überschuss an Benzol vorhanden war.

IV.) DIE REAKTION VON DIAZO-ESSIGESTER MIT 2,6-DIMETHYL-NAPHTALIN

A.) Umsetzung

Die Umsetzung erfolgte im wesentlichen nach der Standard-Vorschrift für Naphtalin, die Reaktionsbedingungen wurden wenig bei folgenden vier Ansätzen variiert.

Abkürzungen in der folgenden Tabelle: Aufarbeitung des Umsetzungsproduktes

a.) Auskristallisieren des Kohlenwasserstoffes aus d. Gesamt-Reaktionsprodukt
b.) Destillation

DE Mol	KW-üb. schuss	Auf-arbtg.	HV-Destillation 1. + 2. Fraktion	Ausb. 1. Fr.	Ausb. 2. Fr.	Fumar-ester	Rück-stand	N_2
0. 18	5fach	a, b	106-120°/0. 006 mm 120-180°/0. 006 mm	21. 7g (50%)	6. 4g	10%	7. 3g	100%
0. 26	5fach	b	104-126°/0. 004 mm 126-175°/0. 004 mm	28. 3g (45%)	8. 1g	--	9. 2g	--
0. 52	5fach	b	104-127°/0. 003 mm 127-180°/0. 004 mm	55. 8g (46%)	15. 1g	--	--	--
0. 52	5fach	a, b	100-136°/0. 004 mm 136-180°/0. 004 mm	73. 0g (59%)	18. 5g	--	--	--

B.) Aufarbeitung des 2,6-Dimethyl-benz-norcaradien-Rohesters (1. HV-Fraktion)

Aus der Esterfraktion I (Sdp. 100-136°/0. 004 mm, 4. Ansatz) konnten drei Reinkomponenten isoliert werden.

1.) 2,6-Dimethyl-3,4-carbäthoxy-methylen-3,4-dihydronaphtalin

a) Isolierung

Die erste Fraktion der HV-Destillation des Reaktionsproduktes erstarrt nach längerem Stehen im Kühlschrank halbkristallin. Der Hauptteil an Ester I liess sich bequem durch Kristallisation aus Petroläther (Sdp. 35-60°) in einem Chloroform-Kohlensäure-Kältebad abtrennen. Durch wiederholte Aufarbeitung der Mutterlaugen liessen sich so etwa 50-60% des Rohproduktes als 2,6-Dimethyl-3,4-carbäthoxy-methylen-3,4-dihydronaphtalin abtrennen. Nach dreimaliger Umkristallisation aus Petroläther betrug der Schmp. 73-74°. Farblose Nadeln.

Analyse (56) 4.550 mg Substanz 13.25 mg CO_2 3.00 mg H_2O

$C_{16}H_{18}O_2$ (242.30)	Ber.	C	79.31	H	7.48
	Gef.	C	79.47	H	7.38

b) Verseifung des Esters I

7.62 g Ester I (31.5 mMol) wurden mit 3 g KOH in 50 ml Methanol vier Stunden unter Rückfluss gekocht. Die Aufarbeitung erfolgte wie auf S.56 angegeben. 6.65 g (30.5 mMol) 2,6-Dimethyl-3,4-carboxy-methylen-3,4-dihydronaphtalin, Schmp. 189-191°. Nach fünfmaligem Umkristallisieren aus Methanol farblose Spiesse vom Schmp. 195-197°.

Analyse (3) 3.299 mg Substanz 9.497 mg CO_2 1.896 mg H_2O

$C_{14}H_{14}O_2$ (214.25)	Ber.	C	78.48	H	6.58
	Gef.	C	78.56	H	6.43

c) Rückveresterung der erhaltenen Carbonsäure mit Äthanol

Zur Kontrolle, ob bei der Verseifung Umlagerung stattfand, wurde die gewonnene Carbonsäure mit Äthanol wie S. 55 zurückverestert. Die erhaltenen farblosen Kristalle vom Schmp. 68-73° ergaben im Misch-Schmp. mit oben beschriebenem Ester I keine Depression.

2.) 2,6-Dimethyl-1,2-carbäthoxy-methylen-1,2-dihydronaphtalin

a) Isolierung der Säure

Über Versuche, aus dem nach Abtrennung von Ester I zurückbleibenden Gemisch ein Derivat des Esters II zu isolieren, informiert folgende Tabelle:

Methode	Gemisch	Trenn-eff.	Bemerkungen
frakt. Verseifung	Ester	gering	methan. KOH im Unterschuss
frakt. Fällung	Säuren	kein	
frakt. Kristall.	Säuren	gering	am besten Methanol geeignet
frakt. Kristall.	K-Salze	gering	Abtrenn. d. Benz-norcaradiensäuren
frakt. Krist.	Bromide	gering	in Chloroform, Bromid II schwerlösl.
frakt. Bildung	Amide	kein	
frakt. Bildung	Anilide	kein	
Chromatographie	Säuren	kein	
Chromatographie	Ester	wenig	langwierig und unergiebig

Eine Kombination bietet folgende Vorschrift: 12.3 g des an Ester II angereicherten Ester-Gemisches wurde mit 70% der theoretisch zur vollkommenen Verseifung notwendigen Menge KOH in Methanol partiell verseift. Die neutral reagierende Lösung wurde vom Methanol befreit, der Rückstand mit wenig Wasser digeriert und mit Methylenchlorid dreimal ausgeschüttelt. Die Methylenchlorid-Lösungen wurden über Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel abdestilliert. 3.6 g Rückstand wurde in Methanol aufgenommen und diesmal mit einem Überschuss an KOH verseift.

Die Schmelzpunkte der erhaltenen Säuregemische zeigten eine Anreicherung des Esters II in der zweiten Verseifungsfraktion:

Fraktion I: Schmp. 161-167, im Misch-Schmp. mit Säure I keine Depression
Fraktion II: Schmp. 135-138°, Misch-Schmp. mit Säure I 128-139°.

2.85 g der Fraktion II wurden in 15 ml gesättigter, heisser Kalium-carbonat-Lösung gelöst, die klare, schwach braune Lösung auf 0° gekühlt. Im Laufe einiger Tage fielen 1.45 g Nadeln vom Schmp. 330-338°. Der Niederschlag, das Kaliumsalz, ist sehr fein kristallin und schwer filtrierbar. Weitere kleinere Mengen lassen sich aus dem jeweils eingeengten Filtrat erhalten.

Die beim Ansäuern der wässrigen Lösung mit konz. Salzsäure erhältliche Säure vom Schmp. 138-144° wurde etwa 10mal aus Methanol umkristallisiert, das sich vielen Lösungsmitteln überlegen erwies. Der Schmelzpunkt stieg hierbei successive und die Schmp.-Depressionen mit Säure I wurden zunehmend grösser. Die 2,6-Dimethyl-benz-norcaradien-carbonsäure II wurde schliesslich in Form grosser, farbloser Spiesse vom Schmp. 170-171° erhalten (335 mg).

Analyse (12) 4.001 mg Substanz 11.560 mg CO_2 2.360 mg H_2O

$C_{14}H_{14}O_2$ (214.25) Ber. C 78.48 H 6.58
Gef. C 78.84 H 6.45

b) Rückveresterung der Säure mit Äthanol

Die wie S. 55 erhaltenen farblosen Kristalle wurden aus leichtsiedendem Petroläther zu langen Nadeln vom Schmp. 74-75° umkristallisiert

Analyse (57) 4.760 mg Substanz 13.81 mg CO_2 3.23 mg H_2O

$C_{16}H_{18}O_2$ (242.30) Ber. 79.31 H 7.48
Gef. 79.18 H 7.59

3.) 2,6-Dimethyl-benz—cycloheptatrien-carbonsäure

a) Isolierung der Säure

50.2 g der Esterfraktion I (Sdp. 100-136°/0.004 mm) wurden wie oben beschrieben aus leichtsiedendem Petroläther umkristallisiert, dabei 20.6 g an Reinester I (Schmp. 73-74°) abgetrennt. Der Rest des Rohesters (28.4 g) wurde der fraktionierten Verseifung unterworfen, es wurde bei den ersten vier Malen $\frac{1}{5}$ der zur vollkommenen Verseifung notwendigen Menge, beim 5. Mal ein Überschuss KOH verwandt. Über Verseifung und Aufarbeitung s. S. 56 .
Die aus den einzelnen Fraktionen erhaltenen Säuren erwiesen sich als:

1.) hellbraunes Harz ohne Kristallisationsneigung.

2.) aus der Lösung des hellbraunen Harzes in Cyclohexan kamen 2.15 g Säure I (Schmp. 186-189°, im Misch-Schmp. keine Depression)

3.) 4.96 g Rohsäure, schwach braun gefärbt, Schmp. 137-142°. Durch fraktionierte Kristallisation der Kaliumsalze und Umkristallisation der Säuren aus Methanol liessen sich gewinnen 2.23 g Säure I Schmp. 189-191°
0.13 g Säure II Schmp. 170-171°

4.) 3.92 g Rohsäure schwach braun gefärbt, Schmp. 129-138°. Misch-Schmp. mit Säure I keine Depression. Trennung in 2.16 g Säure I und 0.083 g Säure II.

5.) 6.10 g Rohsäure, schwach braun gefärbt, Schmp. 113-139°, Misch-Schmp. mit Säure I keine Depression. Durch fraktionierte Umkristallisation aus Methanol liess sich eine schwerlösliche Säure III isolieren: 890 mg Schmp. 186-189°, die mit Säure I und Säure II kräftige Depression von über 30° gaben. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methanol schmolzen die farblosen Nadeln bei 190-191°.

Analyse (50) 4.490 mg Substanz 12.85 mg CO_2 2.70 mg H_2O

$C_{14}H_{14}O_2$ (214.25) Ber. C 78.48 H 6.58
Gef. C 78.10 H 6.73

b) Rückveresterung der Carbonsäure mit Äthanol

Es wurde wie bei der Darstellung des Benz-norcaradien-carbonsäure-äthylesters verfahren (S. 55). Der nach Entfernung des Methylenchlorids erhaltene gelbliche, ölige Rückstand wurde HV-destilliert:

Sdp. 122-123°/0.01 mm, gelbes Öl.

C.) Gehaltsbestimmung des Rohesters durch Infrarot-Analyse

1.) IR-Analyse des Ester-Rohgemisches

Das Ester-Rohgemisch der 1. Esterfraktion (Sdp. 100-136°/0.004 mm) enthält zum grössten Teil Ester I. Die quantitative Analyse wurde durch Anreicherung der übrigen Komponenten erleichtert. Aus 10.4 g Rohester wurden wie oben erhalten: 120 mg Dimethyl-naphtalin, 5.10 g Ester I (49%, Schmp. 73-75°), 5.27 g Restgemisch (51%). Messung in Cyclohexan.

Ester I:	7.65 µ	Gehalt an Ester I: 49%	Gehalt im Rohester: 74%
Ester II:	11.35 µ	Gehalt an Ester II: 29%	Gehalt im Rohester: 15%
Ester III:	9.05 µ	Gehalt an Ester III: 17%	Gehalt im Rohester: 9%

2.) IR-Untersuchung des Säure-Rohgemisches

Die für die Ester gefundenen Werte wurden für die rohen Säuren bestätigt. Bei der Esterverseifung können also keine Veränderungen im Verhältnis der Komponenten eingetreten sein. In dem Spektralbereich, in dem Chloroform nicht absorbiert, konnte keine spezifische Bande für Säure III ausgewertet werden. Das Vorhandensein dieser Komponente wurde jedoch qualitativ aus der Bande bei 5.2 µ bestätigt.

Säure I:	11.5 µ,	Gehalt an Säure I in der Gesamt-Rohsäure 70%
Säure II:	9.2 µ,	Gehalt an Säure II in der Gesamt-Rohsäure 17%

D.) Derivate der drei isomeren Säuren

1.) 2,6-Dimethyl-3,4-carboxy-methylen-3,4-dihydronaphtalin

a) Hydrierung

Es gelang nicht, den Äthylester oder die Carbonsäure bei Zimmertemperatur katalytisch mit Platin zu hydrieren.

b) Bromierung

495 mg Carbonsäure wurden in 2 ml Chloroform gelöst und unter Eiskühlung bis zur jeweiligen Entfärbung mit einer ca 2proz. Lösung von Brom in Chloroform versetzt. Nach Zugabe eines geringen Überschusses wurde die klare Lösung über Nacht verschlossen in den Kühlschrank gestellt. Das überschüssige Brom war nach dieser Zeit noch nicht verbraucht. Auch beim Einengen der Lösung kein Ausfallen eines Niederschlages. Beim Entfernen des Lösungsmittels im Wasserstrahl-Vakuum blieb ein schwach braun gefärbter halbkristalliner Rückstand mit Zp. 133-135° zurück. Beim Umkristallisieren aus Cyclohexan/Benzol sank der Zersetzungspunkt. Auch die aus der Mutterlauge zurückgewonnene Substanz war unreiner. Die anfänglich rein weissen Kristalle färbten sich nach kurzem Stehen (etwa fünf Minuten) schwach rosa, bei längerem (etwa eine Woche) schwach grün.
Analyse und Bestimmung der Brom-Aufnahme machten die Bildung eines leichtzersetzlichen Dibromids wahrscheinlich.

Analyse (17) 4.298 mg Substanz 7.724 mg CO_2 1.638 mg H_2O

$C_{14}H_{14}O_2Br_2$ (374.09) Ber. C 44.95 H 3.73
Gef. C 49.04 H 4.26

Bromtitration: Einwaage 268 mg = 1.25 mMol
Verbrauch Brom-Eisessig 0.1n, bei gering. Überschuss 26.12 ml
zurücktitriert $S_2O_3^{--}$ 1/10 n 0.69 ml
Verbrauch Brom-Eisessig 0.1 n 25.43 ml

Das entspricht einer Brom-Addition von 101% bei Annahme des Dibromadduktes.

c) Darstellung einer Dimethyl-brom-benz-norcaradien-carbonsäure

Die Umsetzung erfolgte vom Dibrom-Addukt ausgehend wie bei der Darstellung der unsubstituierten Brom-benz-norcaradien-carbonsäure beschrieben (vgl. S. 57). Die HBr-Entwicklung setzt hier schon wenig über 100° ein. Die farblosen Nadeln wurden aus Cyclohexan/Essigester umkristallisiert. Schmp. 208-209°.

Analyse (69) 3.841 mg Substanz 8.097 mg CO_2 1.594 mg H_2O

$C_{14}H_{13}O_2Br$ (293.16) Ber. 57.35 H 4.46
Gef. 57.53 H 4.64

d) Partielle Oxydation mit $KMnO_4$ in Aceton

2.05 g (8.6 mMol) 2,6-Dimethyl-benz-norcaradien-carbonsäure I wurden in stabilisiertem Aceton unter Rückfluss gekocht und spatelspitzenweise mit $KMnO_4$

bis zum Bestehenbleiben der violetten Farbe versetzt. Das Lösungsmittel wurde im Wasserstrahl-Vakuum abgezogen, der Rückstand mit verdünnter schwefliger Säure bis zum Farbloswerden in der Kälte versetzt. Die ausgefallenen farblosen Kristalle stimmen in Analyse und Säureäquivalent auf das Ketol obiger Säure. 1.15 g (4.7 mMol) mit Schmp. 186-189°, nach Umkristallisation aus Benzol feinkristalline Nadeln mit Schmp. 202-203°.

Analyse (33) 3.975 mg Substanz 9.891 mg CO_2 2.070 mg H_2O

$C_{14}H_{14}O_4$ (246.24) Ber. C 68.28 H 5.72
Gef. C 67.90 H 5.83

Säuretitration 39.3 mg Substanz in 20 ml 80proz. Äthanol
1.325 ml NaOH (n = 0.1174)
Säureäquivalent: ber. 247, gef. 252.

Nach Abfiltrieren des Ketols fielen aus der wässrig-sauren Lösung nach längerem Stehen in der Kälte 370 mg (1.5 mMol) Keto-dicarbonsäure, Schmp. 220-231° (vgl. unten).

e) Partielle Oxydation des Esters mit $KMnO_4$ in alkalischer Lösung

1.65 g Ester wurden in einer Lösung von 1.6 g Na_2CO_3 in 20 ml Wasser aufgeschlämmt und bei 0° unter kräftigem Rühren spatelspitzenweise $KMnO_4$ zugegeben, bis keine Entfärbung mehr eintrat. Anschliessend wurde mit verd. Schwefelsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Aus der ätherischen Lösung fielen beim Einengen 145 mg farbloser, feinkristalliner Niederschlag mit Zp. 253-254. Umkristallisieren aus viel Essigester gab farblose Nadeln vom Schmp. 273-274° u. Zers. Die Analyse weist auf den Monoäthylester der Keto-tricarbonsäure.

Analyse (37) 4.050 mg Substanz 8.939 mg CO_2 1.728 mg H_2O

$C_{16}H_{16}O_7$ (320.28) Ber. C 60.00 H 5.03
Gef. C 60.23 H 4.77

f) Partielle Ozonisation der 2,6-Dimethyl-benz-norcaradien-carbonsäure I

2.27 g Säure wurden wie S. 59 ozonisiert und aufgearbeitet. Bei der sauren Zersetzung des Ozonids erwies sich die Zugabe von Wasserstoffperoxyd als überflüssig. 2.48 g farblose, körnige Kristalle (76% d. Th.), Schmp. 236-238°. Die Substanz wurde wiederholt aus Essigester, Benzol/Methanol und verdünntem Äthanol umkristallisiert. Trotz sorgfältiger Versuche zur Reinigung gab die Analyse kein befriedigendes Ergebnis.

Analyse (51) 4.139 mg Substanz 10.46 mg CO_2 2.20 mg H_2O

$C_{14}H_{14}O_5$ (262.25) Ber. C 64.11 H 5.38
Gef. C 63.52 H 5.48

Säuretitration 46.7 mg Substanz in 20 ml 80proz. Äthanol
3.21 ml NaOH (n = 0.115)
Säureäquivalent ber. 127, gef. 126.

Das Semicarbazon der Keto-dicarbonsäure wurde nach Shriner-Fuson (Lit. 76) dargestellt. Rein-Schmp. der farblosen Nadeln nach Umkristallisationen aus Äthanol-Wasser, Äther-Petroläther, Essigester-Cyclohexan 198-199° u. Zers.

Analyse (98) 4.709 mg Substanz 9.64 mg CO_2 2.35 mg H_2O

$C_{15}H_{17}O_5N_3$ (320.28) Ber. C 56.44 H 5.35
Gef. C 55.87 H 5.58

Jodoform-Probe: Sie wurde in Analogie zu der in SHRINER-FUSON (Lit. 77) vorgeschlagenen Vorschrift durchgeführt. Jodoform wurde durch Misch-Schmp. identifiziert. Nach Abfiltrieren des Jodoforms fielen aus der mit Schwefelsäure und schwefliger Säure (zur Entfernung der J-KJ-Farbe) angesäuerten Lösung nach zweitägigem Stehen im Kühlschrank kompakte, farblose Drusen. Aus 145 mg Keto-dicarbonsäure wurden 120 mg Tricarbonsäure (83 % d. Th.) vom Zp. 279-283° erhalten. Das Reinpräparat besass nach mehrmaligem Umkristallisieren aus verdünntem Methanol und Methanol-Benzol einen Zp. 285-286°.

Analyse (52) 4.116 mg Substanz 8.87 mg CO_2 1.17 mg H_2O

$C_{13}H_{12}O_6$ (264.23) Ber. C 59.09 H 4.58
Gef. C 58.18 H 4.59

Säuretitration: 43.7 mg Substanz in 20 ml 75proz. Äthanol
4.35 ml NaOH (n = 0.115)
Säureäquivalent ber. 88.1 gef. 87.4.

Umsetzung der Keto-dicarbonsäure mit NaOCl: Die Reaktion wurde in Anlehnung an die in O. S. gegebene Vorschrift der Oxydation von Methyl-naphtyl-keton zu Naphtoesäure (Lit. 78) durchgeführt. Eine Temperaturerhöhung von 55° auf 80° erwies sich als vorteilhaft. Nach der Oxydation fiel beim Ansäuern der alkalischen Lösung amorpher, brauner Niederschlag, der beim Kochen in Benzol kristallin wurde. Aus 2.20 g Keto-dicarbonsäure wurden 2.46 g Tricarbonsäure erhalten; Zp. 245-247°. Nach Umlösen aus Benzol-Methanol und Essigester lag der Zp. der farblosen Drusen bei 258-259°.

Analyse und Säuretitration deuten auf eine Chlor-tricarbonsäure.

Analyse (40) 3.653 mg Substanz 7.037 mg CO_2 1.289 mg H_2O

$C_{13}H_{11}O_6Cl$ (298.68) Ber. C 52.28 H 3.69
Gef. C 52.57 H 3.96

Säuretitration 37.9 mg Substanz in 20 ml 80proz. Äthanol
3.37 ml NaOH (n = 0.115)
Säureäquivalent ber. 99.5, gef. 99.5.

Halogen wurde qualitativ durch Beilstein-Probe nachgewiesen. Die Stellung von Chlor im Cyclopropan-Ring wurde durch folgenden Versuch wahrscheinlich gemacht: Ca 50 mg Tricarbonsäure wurden in 10 ml Äthanol, dem 240 mg festes KOH beigegeben waren (alle Reagenzien vorher in Blindproben auf Cl^- geprüft) 6 Stunden am Rückfluss gekocht. Die klare, farblose Lösung wurde mit ebenfalls vorher geprüfter konz. HNO_3 angesäuert. Bei Zugabe von wässriger $AgNO_3$-Lösung fiel farbloser, flockiger Niederschlag.

g) Umsetzung von 2,6-Dimethyl-benz-norcaradien-carbonsäure I mit Perbenzoesäure

Die kinetische Untersuchung wurde wie S. 58 durchgeführt.

Einwaage: 2.65 mg (1.27 mMol) in 17 ml Chloroform, 1 ml = 0.075 mMol								
Titration nach Stunden	h	0	0.75	1.75	2.5	5.0	6.25	12.2
Verbrauch $S_2O_3^{--}$ 1/10n	ml	1.66	1.46	1.24	1.14	0.88	0.63	0.46
Differenz zur 1. Titration	ml		0.2	0.42	0.52	0.73	1.03	1.20
diese Diff. bez. auf 1 mMol	ml		2.6	5.70	6.93	10.4	13.7	16.0
umgerechnet auf mg PBS	mg		17	38.6	47.0	71.8	80.0	109
umgerechnet auf mMol PBS	mMol		0.1	0.28	0.34	0.52	0.68	0.79

h) Umsetzung des 2,6-Dimethyl-3,4-Carbäthoxy-methylen-3,4-dihydronaphtalins mit Perbenzoesäure

2.06 g Ester I wurden mit 10% Überschuss an Perbenzoesäure in 20 ml Chloroform sechs Tage im Kühlschrank bei -12° stehen gelassen. Der nach der Entfernung der entstandenen Benzoesäure und des Chloroforms zurückbleibende ölige Rückstand kristallisierte aus Äther-Petroläther. Bei langsamem Eindunsten der Lösung fielen 560 mg stark verunreinigte, stäbchenförmige Kristalle vom Roh-Schmp. 65-69°. Umkristallisiert aus Äther-Petroläther und Cyclohexan, Rein-Schmp. 112-113°.

Analyse (93) 3.469 mg Substanz 9.47 mg CO_2 2.55 mg H_2O

$C_{16}H_{18}O_3$ (258.30) Ber. C 74.40 H 7.02
Gef. C 74.50 H 7.10

i) Isomerisierung des 2,6-Dimethyl-3,4-Carboxy-methylen-3,4-dihydronaphtalins zur 2,6-Dimethyl-4-naphtyl-essigsäure.

In siedendem Acetanhydrid mit Schwefelsäure wurde wie S. 64 in 82proz. Ausbeute eine Naphtylessigsäure vom Roh-Schmp. 136-139° erhalten; nach Umkristallisieren aus wässrigem Äthanol Schmp. der farblosen Nadeln bei 158 bis 160°.

Säuretitration: Einwaage 37.6 mg
NaOH (n = 0.118): 1.50
Säureäquivalent ber. 214 gef. 214.

2,6-Dimethyl-naphtyl-4-essigsäure-äthylester.

Schmp. des aus Petroläther umkristallisierten Äthylesters 72-73°.

Analyse (88) 4.399 mg Substanz 12.73 mg CO_2 3.01 mg H_2O

$C_{16}H_{18}O_2$ (242.30) Ber. C 79.31 H 7.48
Gef. C 78.97 H 7.66

k) Isomerisierung der 2,6-Dimethyl-benz-norcaradien-carbonsäure I zur Cycloheptatrien-carbonsäure

gelang unter den Reaktionsbedingungen der S. 64 nicht; das Ausgangsmaterial wird zurückgewonnen.

1.) Umsetzungen mit Malein-anhydrid, Azoester und Acetylen-dicarbonester

führten nicht zu Diels-Alder-Addukten.

2.) Derivate des 2,6-Dimethyl-1,2-carboxy-methylen-1,2-dihydronaphtalins

a) Hydrierung

205 mg (0.96 mMol) Säure II wurden in 15 ml Methanol nach Zugabe von 30 mg PtO_2 hydriert; im Laufe von vier Stunden wurden 23.2 ml Wasserstoff aufgenommen, das sind 97% d. Th., auf eine Doppelbindung bezogen. Schmp. der feinkristallinen farblosen Nadeln nach Umkristallisation aus Methanol-Wasser 181-181.5°.

Analyse (14) 3.679 mg Substanz 10.444 mg CO_2 2.412 mg H_2O

$C_{14}H_{16}O_2$ (216.27) Ber. C 77.75 H 7.45
Gef. C 77.46 H 7.33

b) Bromierung

Die Reaktion wurde in Analogie zu der Bromierung der unsubstituierten Benz-norcaradien-carbonsäure vorgenommen (vgl. S. 57 f). Auch hier fiel das Dibromid aus der Chloroform-Lösung rasch aus. Aus 375 mg Säure wurden 592 mg Dibromid vom Zp. 143-144° erhalten. Die Substanz wurde aus Äther/Petroläther umkristallisiert. Zp. der farblosen Nadeln 143-144°.

Analyse (5) 4.179 mg Substanz 6.944 mg CO_2 1.396 mg H_2O

$C_{14}H_{14}O_2Br_2$ (374.09) Ber. C 44.95 H 3.77
Gef. C 45.32 H 3.73

c) Partielle Ozonisation

1.02 g Säure II wurde in 30 ml Essigester wie S. 59 ozonisiert. Zu der klaren, farblosen Lösung wurden 1.65 g Na_2CO_3 in 15 ml Wasser gegeben, der Essigester im Luftstrom entfernt und die wässrige Lösung mit 2 ml 30proz. Wasserstoffperoxyd versetzt. Die Farbe ging bei einundeinhalb-stündigem Erhitzen auf dem Wasserbad über Gelb in Orange, nach Zugabe von weiteren 2 ml Wasserstoffperoxyd-Lösung wieder in Gelb über. In der Kälte wurde mit konz. Salzsäure angesäuert; der ausgefallene gelbliche, amorphe Niederschlag wurde beim Kochen in Benzol kristallin: 223 mg vom Schmp. 238-244°. Häufiges Umlösen aus Essigester führte zu körnigen farblosen Kristallen vom Schmp. 246-247°.

Analyse (42) 4.190 mg Substanz 9.349 mg CO_2 1.921 mg H_2O

$C_{14}H_{14}O_6$ (278.25) Ber. C 60.43 H 5.07
Gef. C 60.89 H 5.13

Säuretitration: 43.8 mg Substanz in 20 ml 75proz. Äthanol
4.03 ml NaOH (n = 0.117)
Säureäquivalent ber. 93.0 gef. 92.8.

d) Umsetzung mit Perbenzoesäure

Die kinetische Verfolgung wurde wie S. 58 durchgeführt.

Einwaage 226 mg (1. 05 mMol) Säure in 17 ml Chloroform, 1 ml = 0. 062 mMol							
Titration nach Stunden	h	0	2	3	7. 5	22. 5	28
Verbrauch $S_2O_3^{--}$ 1/10n	ml	1. 75	1. 58	1. 53	1. 26	0. 92	0. 81
Differenz zur 1. Titration	ml		0. 17	0. 22	0. 49	0. 83	0. 94
diese Diff. bez. auf 1 mMol	ml		2. 7	3. 6	7. 9	13. 4	15. 2
umgerechnet auf mg PBS	mg		18. 9	24. 5	54. 5	92	105
umgerechnet auf mMol PBS	mMol		0. 14	0. 18	0. 39	0. 67	0. 76

e) Isomerisierung des 2,6-Dimethyl-1,2-carboxy-methylen-1,2-dihydro-naphtalins zur 2,6-Dimethyl-1-naphtyl-essigsäure

Die wie S. 64 in 68proz. Ausbeute erhaltene Naphtylessigsäure vom Roh-Schmp. 165-167° wurde aus wässrigem Äthanol umkristallisiert. Rein-Schmp. der farblosen Nadeln 172-173°.

Säuretitration: Einwaage 39. 7 mg
NaOH (n = 0. 118): 1. 57 ml
Säureäquivalent ber. 214, gef. 214.

Analyse (86) 4. 370 mg Substanz 12. 61 mg CO_2 2. 71 mg H_2O

$C_{14}H_{14}O_2$ (214. 25) Ber. C 78. 48 H 6. 78
Gef. C 78. 75 H 6. 94

Äthylester: Farblose Nadeln mit Schmp. 74-75° (Petroläther)

Analyse (87) 3. 064 mg Substanz 8. 94 mg CO_2 2. 05 mg H_2O

$C_{16}H_{18}O_2$ (242. 30) Ber. C 79. 31 H 7. 48
Gef. C 79. 63 H 7. 49

Darstellung von 2,6-Dimethyl-naphtyl-1-essigsäure durch Chlormethylierung

Die Umsetzung lehnte sich an die Bedingungen von O. R. (Lit. 68) und L. WISLICENUS (Lit. 79) an. Roh-Schmp. des in 47proz. Ausbeute erhaltenen Säuregemisches 152-156°, nach etwa zehnmaligem Umkristallisieren aus wässrigem Äthanol Schmp. 163-166°. Das Präparat, das noch immer recht unrein schmilzt (wahrscheinliches Gemisch des 1- und 4-Isomeren) gibt mit eben beschriebener 2,6-Dimethyl-1-naphtyl-essigsäure keine Depression im Misch-Schmp.

f) Isomerisierung des 2,6-Dimethyl-1,2-carbäthoxy-methylen-1,2-dihydro-naphtalins zur Benz—cycloheptatrien-carbonsäure

Die Umlagerung des Äthylesters gelingt unter den gleichen Reaktionsbedingungen wie bei dem unsubstituierten Benz-norcaradien-carbonester. Aus 630 mg Norcaradien-ester wurden nach der HV-Destillation 490 mg isomerisierter Ester vom Sdp. 125-128°/0.01 mm als schwach gelb gefärbtes Öl erhalten. Die Identität mit dem bei der Umsetzung von 2,6-Dimethyl-naphtalin mit Diazo-essigester erhaltenen Ester III konnte durch vollkommen identisches IR-Spektrum bewiesen werden.

3.) Derivate der 2,6-Dimethyl-benz—cycloheptatrien-carbonsäure

a) Hydrierung

166 mg (0.73 mMol) Säure III wurden in 10 ml reinem Methanol gelöst und nach Zugabe von 15.4 mg PtO_2 bei Raumtemperatur katalytisch hydriert. Innerhalb einer halben Stunde wurde rasch die zur Hydrierung von 2.01 Doppelbindungen notwendige Menge Wasserstoff aufgenommen. Eine semiquantitative Verfolgung der Wasserstoff-Absorptionsgeschwindigkeit zeigte keine deutliche Änderung nach Aufnahme eines Äquivalentes. Das Lösungsmittel Methanol wurde in der Kälte abgesaugt, der kristalline Rückstand aus verdünntem Methanol umkristallisiert. Die farblosen Nadeln zeigten einen Schmp. 106-107°.

Analyse (48) 4.517 mg Substanz 12.69 mg CO_2 3.29 mg H_2O

$C_{14}H_{18}O_2$ (218.28)	Ber.	C	77.10	H	8.31
	Gef.	C	76.67	H	8.15

b) Bromierung

In 112 mg Säure III in 5 ml Chloroform wurde unter Kühlung eine etwa 20proz. Lösung von Brom in Chloroform langsam eingetropft. Es trat sofortige Entfärbung ein. Mit konz. Ammoniak liessen sich Nebel von NH_4Br nachweisen.

Die klare Lösung wurde mit einem geringen Überschuss einige Stunden in der Kälte stehen gelassen, nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum liessen sich aus dem amorphen, schwach gelbbraun gefärbten Rückstand keine Kristalle gewinnen.

c) Oxydation mit $KMnO_4$ in Aceton

320 mg Säure III wurden in 10 ml Aceton gelöst und unter Kochen am Rückflusskühler solange festes $KMnO_4$ zugegeben, bis die violette Farbe bestehen blieb. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum wurde überschüssiges $KMnO_4$ zusammen mit dem entstandenen Braunstein mit verdünnter schwefliger Säure reduziert. Die gelbe Lösung wurde alkalisch gemacht, vier Stunden mit Äther perforiert, anschliessend mit konz. Salzsäure angesäuert und die Perforation zwanzig Stunden mit einem Gemisch Äther-Petroläther fortgesetzt. Aus dem Äthergemisch schied sich ein farbloser, kristalliner Niederschlag aus, der nach Umlösen aus Äther-Petroläther einen Zersetzungspunkt von 209-211° (korr.) besass (25 mg). Zersetzungsp. Trimellitsäure 216° (ref. Beilstein). Die Verbindung wurde mit Diazo-methan verestert, Sdp. 192-193°, ref. Sdp. (Beilstein) des Trimellitsäure-trimethylesters 193-194°.

E.) Reaktion des Rohesters mit weiterem Diazo-essigester

1.) 1,2; 3,4-Bis-carboxymethylen-2,6-dimethyl-1,2;3,4-tetrahydro-naphtalin.

10.3 g der Esterfraktion II (s. Tabelle S. 71) vom Sdp. 136-180°/0.004 mm wurden wie S. 56 verseift und aufgearbeitet. Beim Ansäuern der wässrig-alkalischen Lösung fielen 7.45 g schwach gelblicher, amorpher Niederschlag. Er wurde in 40 ml Benzol kurze Zeit am Rückfluss gekocht, von feinkristallinem, schwach gelb gefärbtem Rückstand abfiltriert: 3.67 g Schmp. 221-232°. Der Niederschlag wurde wiederholt aus wässrigem Äthanol und Benzol/Methanol umkristallisiert: 835 mg staubfeine, farblose Kristalle vom Schmp. 250-251°.

Analyse (29) 3.686 mg Substanz 9.584 mg CO_2 2.003 mg H_2O

$C_{16}H_{16}O_4$ (272.29) Ber. 68.97 H 5.92
Gef. 69.34 H 6.09

Säuretitration: 47.2 mg Substanz in 20 ml 96proz. Äthanol
2.92 ml NaOH (n = 0.1174)
Säureäquivalent ber. 136, gef. 138.

2.) Reaktion des 2,6-Dimethyl-3,4-carbäthoxy-methylen-3,4-dihydro-naphtalins mit DE.

49 g Ester I vom Schmp. 65-69° wurden entsprechend der Vorschrift auf S. 70 ohne Katalysatorzusatz mit 15 g DE umgesetzt.
Ausbeute 7.9 g Dicarbonsäure vom Schmp. 235-237°; im Misch-Schmp. mit eben beschriebener Säure keine Depression.

3.) Erschöpfende Ozonisation der Dicarbonsäure

2.0 g reine Dicarbonsäure wurden mit Diazo-methan verestert, der rohe Dimethylester in 40 ml Essigester gelöst und wie S. 68 ozonisiert. Die weitere Aufarbeitung erfolgte etwas einfacher als dort angegeben: Nach der Ozonisation Zugabe von 15 ml Wasser und 2 ml 30proz. wässrigem Wasserstoffperoxyd. Die schleimige wässrige Lösung wurde erst nach eintägigem Stehen bei Zimmertemperatur klar. Es fiel jedoch auch bei längerem Stehen kein Niederschlag des Dimethylesters der Tetracarbonsäure. Überschüssiges Wasserstoffperoxyd wurde durch Zugabe von festem Natriumsulfit zerstört, die farblose Lösung nach Alkalischmachen 8 Stunden mit Äther perforiert. Nach Ansäuern mit konz. HCl wurde die Perforation fortgesetzt: An der Wand des den Äther enthaltenden Kolbens bildeten sich innerhalb von 24 Stunden farblose Krusten der 1-Methyl-1,1'-Dicyclopropyl-2,3,2',3'-tetracarbonsäure:
345 mg körnige Kristalle vom Zp. 287-288°. Nach Umkristallisation aus Äther Zp. 291-292°.

Analyse (53) 4.639 mg Substanz 8.31 mg CO_2 1.88 mg H_2O

$C_{11}H_{12}O_8$ (272.17) Ber. C 48.54 H 4.45
Gef. C 48.89 H 4.35

Säuretitration: 47.5 mg Substanz in 20 ml 50proz. Äthanol
6.13 ml NaOH (n = 0.115)
Säureäquivalent ber. 68.0 gef. 67.4

V.) REAKTION DES DIAZO-ESSIGESTERS MIT 2,3-DIMETHYL-NAPHTALIN

A.) Umsetzung

Die Reaktionsbedingungen ähnlich S. 53 wurden nur wenig bei folgenden Ansätzen variiert.

DE Mol	KW-üb.-schuss	Auf-arb.	HV-Destillation 1. + 2. Fraktion	Ausb. 1. Fr.	Ausb. 2. Fr.	Fumar-ester	Rück-stand	N_2
0.27	5fach	b	126-134°/0.002 mm 134-182°/0.002 mm	35.8g (55%)	9.7g	14%	4.6g	100%
0.27	5fach	a,b	118-139°/0.003 mm 139-180°/0.003 mm	38.2g (59%)	8.6g	---	---	---
0.54	5fach	b	120-139°/0.002 mm 139-180°/0.002 mm	66.9g (52%)	14.3g	---	---	---
0.07	5fach	b	120-139°/0.004 mm 139-185°/0.004 mm	7.9g (48%)	2.5g	---	---	---

Abkürzungen in obiger Tabelle: Aufarbeitung des Umsetzungsproduktes:

a) Auskristallisieren des Kohlenwasserstoffes aus d. Gesamt-Reaktionsprod.
b) Destillation.

B.) Aufarbeitung des 2,3-Dimethyl-benz-norcaradien-Rohesters

1.) Isolierung des 2,3-Dimethyl-5,6-carboxy-methylen-5,6-dihydronaphtalins

Bei der fraktionierten Verseifung des Rohesters trat geringe Anreicherung der Säure I in den ersten Fraktionen ein. Bezüglich des Arbeitsganges s. S. 74 . Nach 8-10maligem Umkristallisieren der ersten beiden Säurefraktionen aus Methanol wurden farblose, Stäbchen erhalten, deren Schmp. sich auch nach Umlösen aus anderen Lösungsmitteln (Benzol, Cyclohexan, Essigester) nicht mehr änderte: Schmp. 181-181.5°. Aus 18.4g Rohsäure konnten in einem Arbeitsgang nur 2.65g Reinsäure I erhalten werden. Weitere kleine Mengen liessen sich aus den Mutterlaugen isolieren.

Analyse (28) 3.823 mg Substanz 10.937 mg CO_2 2.29 mg H_2O

$C_{14}H_{14}O_4$ (214.25) Ber. C 78.48 H 6.58
Gef. C 78.07 H 6.71

2.) Isolierung des 2,3-Dimethyl-1,2-carboxy-methylen-1,2-dihydronaphtalins

Aus den dunkelbraun gefärbten methanolischen Mutterlaugen nach weitgehender Abtrennung von Säure I der letzten Verseifungsfraktionen liessen sich nach Abziehen des Lösungsmittels Methanol und Aufnahme des harzigen Rückstandes in sodaalkalischem Wasser geringe Mengen Natriumsalz nach tagelangem Stehen im Kühlschrank isolieren. Durch wiederholtes Umfällen der Säure und häufiges Umkristallisieren aus wässrigem Methanol konnte schliesslich ein zweites Isomeres in Form verfilzter Nadeln in weniger als 3% Ausbeute, bezogen auf verarbeiteten Rohester, isoliert werden: Schmp. 143-144°, lange farblose Nadeln.

Analyse (35) 4.083 mg Substanz 11.85 mg CO_2 2.45 mg H_2O

$C_{14}H_{14}O_2$ (214.25) Ber. C 78.48 H 6.58
Gef. C 78.20 H 6.71

Säuretitration: 34.8 mg Substanz in 20 ml 96proz. Äthanol
1.40 ml NaOH (n = 0.117)
Säureäquivalent ber. 214 gef. 212

C.) Gehaltsbestimmung des Rohesters durch Infrarot-Analyse (1. HV-Fraktion)

IR-Untersuchung des Ester-Rohgemisches erwies sich als nicht vorteilhaft, weil für die einzelnen Ester-Isomeren spezifische Banden wenig ausgeprägt auftreten. Da es sich im Falle der 2,6-Dimethyl-benz-norcaradien-Derivate zeigte, dass die Ergebnisse der IR-Auswertung keine wesentliche Änderung erfahren, wenn man anstelle der Ester von den Säuren ausgeht, wurde hier letztere Möglichkeit gewählt.
2.0 g Rohester der 1. HV-Fraktion des 4. Ansatzes (s. Tabelle S. 86) wurde quantitativ verseift, nach dem Ansäuern der alkalischen Lösung die Rohsäure mit Äther ausgezogen. Das Lösungsmittel wurde entfernt, die in der Achat-Reibschale feingepulverte Rohsäure im HV bei Zimmertemperatur 4 Stunden getrocknet: 1.76 g, schwach gelb gefärbt.
Die quantitative Bestimmung des Säure-Rohgemisches wurde in Chloroform als Lösungsmittel durchgeführt.

Säure I: 11.5 µ; Gehalt der Säure I in der Rohsäure: 58%

Säure II: 9.2 µ; Gehalt der Säure II in der Rohsäure: 37%

D.) Derivate der beiden isomeren Norcaradien-carbonsäuren aus 2,3-Dimethyl-naphtalin

1.) 2,3-Dimethyl-5,6-carboxy-methylen-5,6-dihydronaphtalin

a) Hydrierung

223 mg Säure wurden in 10 ml Methanol nach Zugabe von 54 mg PtO_2 hydriert. Im Laufe von 3 Stunden wurden 25.5 ml Wasserstoff aufgenommen, das sind 98% der zur Hydrierung einer Doppelbindung notwendigen Menge (nach Abzug des für die Reduktion von PtO_2 notwendigen Wasserstoffes). Schmp. nach Umkristallisation aus wässrigem Methanol: 185-186°.

Analyse (70) 3.233 mg Substanz 9.204 mg CO_2 2.140 mg H_2O

$C_{14}H_{16}O_2$ (216.27)	Ber.	C	77.75	H	7.45
	Gef.	C	77.71	H	7.45

Alle Bemühungen, eine Diels-Alder-Reaktion zu erreichen, verliefen wie bei der unsubstituierten Benz-norcaradien-carbonsäure und dem 2,6-Dimethyl-Homologen ohne Erfolg.

b) Bromierung

Die Umsetzung wurde in Analogie zu S. 57 vorgenommen. Auch hier fiel das Dibromid aus der chloroformischen Lösung rasch aus. Aus 235 mg Säure wurden 375 mg Dibromid erhalten. Zp. 143-144°. Der Zersetzungspunkt des Dibromids sinkt bei Umkristallisation aus Äther/Petroläther, Cyclohexan/Benzol. Auf eine Analyse wurde daher verzichtet. Die Bestimmung der Brom-Aufnahme macht die Bildung eines Dibromids wahrscheinlich:

Bromtitration	Einwaage 295 mg = 1.37 mMol Säure	
	Verbrauch Brom-Eisessig 0.1n, bei geringem Übersch.	28.73 ml
	zurücktitriert $S_2O_3^{--}$ 0.1n	0.75 ml
	Verbrauch Brom 0.1n	27.97 ml

Entsprechend einer Brom-Addition bei Annahme des Dibrom-Adduktes von 101%.

c) Partielle Ozonisation

936 mg Säure I wurden in 20 ml Essigester wie S. 59 ozonisiert. Das Aufarbeitungsverfahren musste geändert werden: Beim Ansäuern der sodaalkalischen Lösung fiel kein Niederschlag. Nach Zerstören des überschüssigen Wasserstoffperoxyds mit Braunstein wurde die gelbe wässrige Lösung erschöpfend mit

Äther perforiert, beim Einengen der schwach gelb gefärbten ätherischen Lösung fielen 196 mg farbloser, feinkristalliner Niederschlag, Zp. 267-269°. Die Verbindung wurde zweimal aus Äther, danach wiederholt aus Aceton umkristallisiert. Zp. des Analysenpräparates 280-281°. Es handelt sich um 1-[2'-Carboxy-4',5'-dimethyl-phenyl]-cyclopropan-2,3-dicarbonsäure.

Analyse (46) 4.982 mg Substanz 10.99 mg CO_2 2.40 mg H_2O

$C_{14}H_{14}O_6$ (278.25) Ber. 60.43 H 5.07
Gef. 60.20 H 5.39

Säuretitration: 46.9 mg Substanz in 20 ml 50proz. Äthanol
4.40 ml NaOH (n = 0.115)
Säureäquivalent ber. 93.0 gef. 92.6

120 mg Tricarbonsäure lassen sich nach Abdampfen des Äthers gewinnen.

d) Umsetzung mit Perbenzoesäure (vgl. S. 58).

Einwaage: 272 mg (1.26 mMol) in 17 ml Chloroform, 1 ml = 0.075 mMol							
Titration nach Stunden	h	0	0.25	3.5	4	7.25	22.5
Verbrauch $S_2O_3^{--}$ 0.1n	ml	1.76	1.71	1.32	1.31	1.05	0.60
Differenz zur 1. Titration	ml		0.05	0.44	0.45	0.71	1.16
diese Diff. bez. auf 1 mMol	ml		0.68	5.9	6.1	9.6	15.7
umgerechnet auf mg PBS	mg		0.47	4.0	42	66	108
umgerechnet auf mMol PBS	mMol		0.03	0.30	0.35	0.48	0.78

2.) 2,3-Dimethyl-1,2-carboxy-methylen-1,2-dihydro-naphtalin

a) Hydrierung

98 mg Säure nahmen innerhalb von 1.5 Stunden 11.5 ml Wasserstoff auf, das sind 100% d. Th., bezogen auf eine Doppelbindung. Umkristallisiert aus wässrigem Methanol zu farblosen Nadeln vom Schmp. 149-150°.

Analyse (78) 2.481 mg Substanz 7.05 mg CO_2 1.70 mg H_2O

$C_{14}H_{16}O_2$ (216.27) Ber. C 77.75 H 7.45
Gef. C 77.55 H 7.67

b) Partielle Ozonisation

436 mg Säure II wurden wie S. 59 ozonisiert. Beim Ansäuern der sodaalkalischen Lösung fielen 152 mg körnige, farblose Kristalle, Schmp. 202-207°.

Sie wurden aus Essigester umkristallisiert, Rein-Schmp. 217-218°. Die Analyse stimmt auf die erwartete 1[o-Carboxy-phenyl]-2-methyl-2-acetyl-cyclopropan-3-carbonsäure.

Analyse (41) 4.222 mg Substanz 9.851 mg CO_2 1.990 mg H_2O

$C_{14}H_{14}O_5$ (262.25) Ber. C 64.11 H 5.38
Gef. C 63.67 H 5.27

Säuretitration: 43.6 mg Substanz in 20 ml 75proz. Äthanol
2.92 ml NaOH (n = 0.115)
Säureäquivalent ber. 130 gef. 128.

Semicarbazon-Bildung: Das Semicarbazon, dargestellt nach Shriner-Fuson (Lit. 76) zeigte nach fünfmaligem Umkristallisieren aus verd. Äthanol einen Zp. 216-217°.

Analyse (55) 4.607 mg Substanz 9.48 mg CO_2 2.26 mg H_2O

$C_{15}H_{17}O_5N_3$ (320.28) Ber. C 56.44 H 5.35
Gef. C 56.16 H 5.49

Jodoform-Probe: Sie wurde wie auf S. 78 beschrieben durchgeführt. Jodoform wurde durch Misch-Schmp. gesichert. Aus 95 mg Keto-dicarbonsäure wurden 50 mg 1[o-Carboxy-phenyl]-2-methyl-cyclopropan-2,3-dicarbonsäure erhalten. Die farblosen Drusen besassen einen Zp. 278-279°.

Analyse (63) 4.744 mg Substanz 10.22 mg CO_2 2.00 mg H_2O

$C_{13}H_{12}O_6$ (262.22) Ber. C 59.09 H 4.58
Gef. C 58.79 H 4.72

Säuretitration: 27.2 mg Substanz in 20 ml 75proz. Äthanol
2.76 ml NaOH (n = 0.115)
Säureäquivalent ber. 87.9 gef. 85.8

c) Umsetzung mit Perbenzoesäure (vgl. S. 58)

Einwaage 217.5 mg (1.00 mMol) in 17 ml Chloroform, 1 ml = 0.059 mMol								
Titration nach Stunden	h	0	0.75	2.75	3.25	7.75	10	16
Verbrauch $S_2O_3^{--}$ 1/10n	ml	1.66	1.44	1.15	1.10	0.82	0.78	0.66
Differenz zur 1. Titration	ml		0.22	0.51	0.56	0.84	0.88	1.00
diese Diff. bez. auf 1 mMol	ml		3.7	8.7	9.5	14.3	14.9	17.1
umgerechnet auf mg PBS	mg		2.5	6.0	6.6	9.9	10.3	11.9
umgerechnet auf mMol PBS	mMol		0.19	0.43	0.47	0.72	0.75	0.86

E.) Reaktion des 2,3-Dimethyl-benz-norcaradien-carbon-Rohesters mit Diazo-essigester

1.) Isolierung des Dicarbonsäure-Gemisches nach der Umsetzung 2,3-Dimethyl-naphtalin + Diazo-essigester.

8.7 g der Esterfraktion II (s. Tabelle S. 86) vom Sdp. 129-180°/0.003 mm wurden wie auf S. 56 beschrieben verseift und aufgearbeitet. Beim Ansäuern der wässrig-alkalischen Lösung fielen 5.37 g schwach gelber, amorpher Niederschlag. Er wurde in 30 ml Benzol kurze Zeit aufgekocht, der nun feinkristalline, hellbraune Rückstand des öfteren aus Essigester, verd. Äthanol, Benzol Methanol umkristallisiert. Wie der immer noch über einen weiten Bereich schmierende Schmp. verriet, handelte es sich um ein (erwartetes) Gemisch von isomeren Carbonsäuren. Durch fraktionierte Kristallisation aus obigen Lösungsmitteln trat kein wesentlicher Trenneffekt auf.

2.) Erschöpfende Ozonisation des Dicarbonsäure-Gemisches.

3.65 g Rohsäure wurden mit Diazo-methan verestert, der Dimethylester in 40 ml Essigester wie nach S. 69 ozonisiert. Die weitere Aufarbeitung erfolgte wie S. 85. Beim Perforieren der sauren Lösung schieden sich innerhalb von 24 Stunden farblose Krusten aus: 294 mg körnige Kristalle, die aus Äther umkristallisiert einen Zp. 285-287° zeigten. Die Säuretitration legte den

Schluss nahe, dass es sich um die unsubstituierte Dicyclopropyl-tetracarbonsäure handelte (vgl. S. 69), im Misch-Schmp. keine Depression.

Säuretitration: 32.4 mg Substanz in 20 ml 50proz. Äthanol
4.25 ml NaOH (n = 0.1175)
Säureäquivalent ber. 648 gef. 648.

VI. REAKTION DES DIAZO-ESSIGESTERS MIT 2-METHYL-NAPHTALIN

A.) Umsetzung

Die Umsetzung erfolgte wie S. 53; über geringe Änderungen vgl. folgende Tabelle:

DE Mol	KW-üb. schuss	Auf-arb.	HV-Destillation 1. + 2. Fraktion	Ausb. 1. Fr.	Ausb. 2. Fr.	Fumar-ester	Rück-stand	N_2
0.27	3.5	b	109-111°/0.03 mm 111-185°/0.03 mm	26.5g (43%)	8.0g	17%	7.5g	99%
0.27	5fach	a,b	105-119°/0.01 mm 119-175°/0.01 mm	33.4g (54%)	7.5g	---	---	---
0.54	4,7	b	90-123°/0.005mm 123-170°/0.005mm	61.6g (48%)	17.5g	---	---	---

B.) Aufarbeitung des 2-Methyl-benz-norcaradien-Rohesters (1. HV-Fraktion)

1.) 2-Methyl-3,4-carbäthoxy-methylen-3,4-dihydronaphtalin.

a) Isolierung der Säure

Für die Aufarbeitung des Rohesters wurden alle in Tabelle S. 73 vorgeschlagenen Arbeitsmethoden versucht. Es gelang nur, eine einzige Säure zu isolieren. Es handelt sich um die in Methanol am schwersten lösliche Substanz. Aus 20.5 g Rohester liessen sich 2.16 g Säure I isolieren. Die Rohsäure wurde 10-15mal aus Methanol bis zur Schmp.-Konstanz umkristallisiert. Methanol erwies sich als das zur fraktionierten Kristallisation am besten geeignete Lösungsmittel. Die Verbindung kristallisierte in Form harter, farbloser Stäbchen vom Schmp. 194 bis 195°.

Analyse (1) 3.208 mg Substanz 9.153 mg CO_2 1.688 mg H_2O

$C_{13}H_{12}O_2$ (200.23) Ber. C 77.98 H 6.04
Gef. C 77.86 H 5.89

b) Rückveresterung der Säure mit Äthanol

Es wurde wie S. 55 verfahren. Die farblosen Kristalle wurden aus leichtsiedendem Petroläther umgelöst und schmolzen bei 44-45°. Sdp. 121-122°/0.008 mm.

Analyse (58) 4.752 mg Substanz 13.70 mg CO_2 2.97 mg H_2O

$C_{15}H_{18}O_2$ (228.28) Ber. C 78.91 H 7.07
Gef. C 78.68 H 6.99

C.) Gehaltsbestimmung des Rohesters durch Infrarot-Analyse

Für die IR-Untersuchung wurde die erste Esterfraktion (vgl. obige Tabelle) des 2. Ansatzes gewählt. Lösungsmittel: Cyclohexan.

Ester I: 13.35 μ; Gehalt des Esters I am Rohester: 28%.

D.) Derivate des 2-Methyl-3,4-carboxy-methylen-3,4-dihydronaphtalins

1.) Hydrierung.

375 mg Säure wurden in 20 ml Methanol nach Zugabe von 38 mg PtO_2 hydriert. Im Laufe von 4 Stunden wurden 46 ml Wasserstoff aufgenommen, das sind 99% der zur Hydrierung einer Doppelbindung notwendigen Menge. Schmp. des farblosen Kristallpulvers nach Umkristallisieren aus wässrigem Methanol 192-193°.

Analyse (13) 3.568 mg Substanz 10.078 mg CO_2 2.208 mg H_2O

$C_{13}H_{14}O_2$ (202.24) Ber. C 77.20 H 6.92
Gef. C 77.08 H 6.92

2.) Bromierung.

Die Bromierung wurde analog zu S. 76 vorgenommen. Der nach Abziehen des Lösungsmittels zurückbleibende schwach gelb gefärbte, amorphe Rückstand wurde aus Cyclohexan/Benzol kristallisiert: Farblose Nadeln vom Zp. 153-154°.

Analyse (4) 3.167 mg Substanz 5.045 mg CO_2 0.881 mg H_2O
bzw. 4.066 mg Substanz 4.193 mg AgBr

$C_{13}H_{12}O_2Br_2$ (360.07) Ber. C 43.36 H 3.35 Br 44.40
Gef. C 43.36 H 3.11 Br 44.38

3.) Partielle Ozonisation

2.86 g Säure wurden wie S. 81 ozonisiert. Beim Ansäuern der wässrig-alkalischen Lösung nach Vertreiben des Essigesters und Hydrolyse des Monoozonids fiel kein Niederschlag. Die saure Lösung wurde 20 Stunden mit Äther perforiert, in dem den Äther enthaltenden Kolben schieden sich 560 mg farbloser Kristalle vom Schmp. 196-198° aus. Die Substanz kam aus verdünntem Äthanol, Essigester oder Benzol/Methanol in kugeligen Drusen mit Schmp. 200-201°.

Analyse (72) 3.400 mg Substanz 7.815 mg CO_2 1.498 mg H_2O

$C_{13}H_{12}O_5$ (248.22) Ber. C 62.90 H 4.87
Gef. C 62.72 H 4.92

Säuretitration: 42.7 mg Substanz in 20 ml 96proz. Äthanol
3.05 ml NaOH (n = 0.115)
Säureäquivalent ber. 124 gef. 122

Semicarbazon, dargestellt nach Shriner-Fuson (Lit. 76). Aus 345 mg Keto-dicarbonsäure wurden 380 mg Semicarbazon vom Zp. 198-200° erhalten. Umkristallisiert aus wässrigem Äthanol zu farblosen Nadeln vom Zp. 199-200°.

Analyse (73) 4.516 mg Substanz 8.79 mg CO_2 2.15 mg H_2O
3.328 mg Substanz 0.408 ml N_2

Ber. C 53.24 H 5.15 N 13.76
Gef. C 53.12 H 5.33 N 13.30

VII. DIE REAKTION DES DIAZO-ESSIGESTERS MIT 2-CHLORNAPHTALIN

A.) Umsetzung (vgl. S. 51)

DE Mol	Cl-Na Überschuss	Aufarb.	HV-Destillation 1. + 2. Fraktion	Ausb. 1. Fr.	Ausb. 2. Fr.	Fumarester	Rückstand	N_2
0.27	5fach	b	133-148°/1 mm 136-186°/0.015mm	21.0g (31%)	7.9g	14%	8.2g	101%
0.27	5fach	b	123-170°/0.08 mm	30.8 g		---	---	---
0.27	5fach	a,b	122-143°/0.01 mm 143-186°/0.01 mm	19.3g (28%)	9.5g	---	---	---

Abkürzungen wie S. 71 .

B.) Aufarbeitung des Chlor-benz-norcaradien-Rohesters (1. HV-Fraktion)

1.) Chlor-carbäthoxy-methylendihydronaphtalin I.

a) Isolierung der Säure.

30.85 g der gelben Rohesterfraktion I (Sdp. 133-148°/1 mm) wurden 72 Stunden mit 750 ml konz. Ammoniak geschüttelt, die gelbe Emulsion mit Methylenchlorid erschöpfend ausgezogen. Aus der auf ca 100 ml eingeengten Methylenchlorid-Lösung schied sich nach längerem Stehen das Säureamid aus: 2.73 g farblose Nadeln vom Schmp. 165-168°. Rein-Schmp. der aus Benzol umkristallisierten Verbindung 171-172°.

Analyse (7) 3.689 mg Substanz 8.861 mg CO_2 1.453 mg H_2O

$C_{12}H_{10}ONCl$ (219.67) Ber. C 65.62 H 4.58
Gef. C 65.54 H 4.41

3.316 mg Substanz 0.192 ml N_2 Ber. N. 6.41
Gef. N 6.24

3.645 mg Substanz 2.293 mg AgCl
Ber. Cl 16.15
Gef. Cl 15.56

Aus dem ammoniakalischen Filtrat liessen sich keine weiteren Kristallfraktionen mehr gewinnen. Nach dem Abdampfen auf dem Wasserbad im Vakuum wurde der trockene Rückstand in 50 ml Wasser unter klarer Lösung aufgenommen und mit einem Überschuss Silbernitrat-Lösung versetzt. Es fielen 4.89 g AgCl.
Das Methylenchlorid-Filtrat (nach oben beschriebener Abtrennung des Säureamids) wurde vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand wie bei der unsubstituierten Benz-norcaradien-carbonester angegeben alkalisch verseift. (vgl. S.56) Durch häufiges Umkristallisieren der erhaltenen Rohsäure aus Methanol liessen sich 1.35 g schwach-gelbe Drusen vom Rein-Schmp. 224.5-226° gewinnen.

Analyse (9) 4.030 mg Substanz 9.615 mg CO_2 1.440 mg H_2O

$C_{12}H_9O_2Cl$ (220.65) Ber. C 65.31 H 4.10
Gef. C 65.11 H 4.00

Etwa 100 mg Säure wurden 20 Stunden in einem Überschuss methanolischen Kalis unter Rückfluss gekocht, die klare, farblose Lösung mit Wasser auf das doppelte Volumen verdünnt und mit Salpetersäure angesäuert. Von ausgefallener organischer Säure wurde abfiltriert. Nach Zugabe von Silbernitrat-Lösung zum Filtrat fiel kein Niederschlag. Das Chlor befindet sich somit in aromat. Bindung.

b) Überführung der Carbonsäure in das Säureamid.

106 mg Säure wurden in benzolischer Lösung mit einem Überschuss Thionylchlorid durch dreistündiges Kochen unter Rückfluss in das Säurechlorid, nach Entfernung des überschüssigen anorganischen Säurechlorids mit Ammoniak in das Säureamid überführt: Schmp. 168-170° nach Umkristallisation aus Benzol, mit oben beschriebenem Amid im Misch-Schmp. keine Depression.

c) Rückveresterung der Carbonsäure mit Äthanol.

Umlösen aus leichtsiedendem Petroläther gab harte, farblose Stäbchen vom Schmp. 68-69°.

Analyse (59) 4.864 mg Substanz 11.97 mg CO_2 2.32 mg H_2O

$C_{14}H_{13}O_2Cl$ (248.70)	Ber.	C	67.60	H	5.26
	Gef.	C	67.16	H	5.34

C.) Bromtitration des Rohestergemisches der 1. HV-Fraktion

Die Bromtitration wurde mit dem Rohester des 3. Ansatzes (vgl. Tabelle S. 94) wie S. 54 ausgeführt.

Einwaage 367 mg (1.48 mMol)	
Verbrauch Brom 0.200 n, bei geringem Überschuss	5.00 ml
zurücktitriert $S_2O_3^{--}$-Jod-Stärke (0.1n)	0.33 ml
Verbrauch Brom-Eisessig 0.1n	9.67 ml
demnach Anteil bromierbare Doppelbindung	30.5 %

D.) Infrarot-Analyse des Rohesters

a) Darstellung von Chlor-naphtyl-essigsäure-äthylester

erfolgte in Anlehnung an die Vorschriften (Lit. 78 u. 79). Das Chlor-naphtyl-methyl-chlorid aus 6.8 g 2-Chlornaphtalin, 6 g Para-formaldehyd 8 ml konz. HCl und 4 g Phosphorsäure wurde nicht isoliert. Nach der Umsetzung mit KCN wurden 2.30 g Chlor-naphtyl-methyl-cyanid in Form farbloser Nadeln vom Rein-Schmp. 114-115° erhalten. Die Konstitution der Verbindung in Bezug auf die Stellung des Halogens und der $-CH_2-CN$-Gruppe wurde nicht untersucht.

Analyse (23): 3.942 mg Substanz 10.303 mg CO_2 1.504 mg H_2O

$C_{12}H_8NCl$ (204.66)	Ber.	C	71.47	H	4.00
	Gef.	C	71.32	H	4.26

1. 50 g Methyl-cyanid wurden mit KOH verseift. Das Chlor-naphtyl-essigsäureamid fiel in farblosen Nadeln (1. 15 g) vom Roh-Schmp. 174-175° an. Nach der Umkristallisation aus Benzol Rein-Schmp. 180-181°.

Analyse (19) 4. 369 mg Substanz 10. 513 mg CO_2 1. 752 mg H_2O

$C_{12}H_{10}ONCl$ (219. 67)	Ber.	C	65. 62	H	4. 58
	Gef.	C	65. 66	H	4. 48

850 mg Amid wurden mit halbkonz. Schwefelsäure behandelt. 485 mg schwach braun gefärbte Carbonsäure vom Roh-Schmp. 123-129° wurden aus wässrigem Methanol umkristallisiert, Rein-Schmp. 141-142°.

Analyse (22) 3. 507 mg Substanz 8. 420 mg CO_2 1. 353 mg H_2O

$C_{12}H_9O_2Cl$ (220. 64)	Ber.	C	65. 31	H	4. 11
	Gef.	C	65. 52	H	4. 31

Die Rückveresterung der Säure mit Äthanol erfolgte wie auf S. 55 angegeben. Sdp. des Äthylesters 116-117°/ 0. 01 mm, farbloses Öl.

In dem Spektralbereich (KBr-Prisma), in dem das Lösungsmittel Cyclohexan nicht selbst absorbiert, konnte Chlor-naphtyl-essigester nicht mehr eindeutig nachgewiesen werden. Für den oben beschriebenen Chlor-benz-norcaradien-carbonester konnte als spezifische Bande erkannt und ausgewertet werden:

Ester I: 19 µ, Gehalt von Ester I am Rohester 34%.

Beim Rohester handelte es sich um die 1. HV-Fraktion des 3. Ansatzes (vgl. S. 94).

E.) Derivate des Chlor-carboxy-methylen-dihydronaphtalin I

a) Hydrierung

Weder die Carbonsäure noch der Ester oder das Säureamid wurden bei Zimmertemperatur mit Pt als Katalysator hydriert.

b) Bromierung.

Weder die Carbonsäure noch der Ester oder das Säureamid entfärben bei 60° in Chloroform oder Eisessig Bromlösung.

c) Partielle Oxydation mit $KMnO_4$ in Aceton.

605 mg Säure wurden wie bei 2,6-Dimethyl-benz-norcaradien-carbonsäure I angegeben (S. 77) mit $KMnO_4$ in stabilisiertem Aceton oxydiert. Es wurden

455 mg schwach gelb gefärbte feinkristalline Nadeln vom Schmp. 270-271° erhalten. Rein-Schmp. nach viermaligem Umkristallisieren aus Benzol/Methanol 271-272°, farblose Nadeln.

Analyse (31) 4.020 mg Substanz 7.485 mg CO_2 1.193 mg H_2O

$C_{12}H_9O_6Cl$ (284.65) Ber. C 50.86 H 3.19
Gef. C 50.81 H 3.32

Säuretitration: 32.6 mg Substanz in 20 ml 75proz. Äthanol
2.97 ml NaOH (n = 0.174)
Säureäquivalent ber. 94.5 gef. 93.5

VIII.) DIE REAKTION VON DIAZO-ESSIGESTER MIT 1-METHOXY-NAPHTALIN

A.) Umsetzung (wie S. 53)

DE Mol	Naph-Der. Übersch.	HV-Destillation 1. + 2. Fraktion	Ausb. 1. Fr.	Ausb. 2. Fr.	Fumar-ester	Rück-stand	N_2
0.27	5-fach	125-145°/0.009mm 145-193°/0.009mm	30.2g (46%)	8.7g	23%	8.9g	100%
0.81	4fach	129-147°/0.04 mm 147-198°/0.04 mm	64.2g (37%)	27.9g	---	---	---

B.) Gehaltsbestimmung des Rohesters durch Infrarot-Analyse

a) Darstellung von 1-Methoxy-naphtyl-essigsäure-äthylester.

1-Hydroxy-2-aceto-naphtalin (Lit. 80).

Aus 29 g Naphtolacetat wurden 12.7 g Keton in Form schwach gelb gefärbter Nädelchen vom Schmp. 96-97° erhalten.

1-Methoxy-2-naphtoesäure

Es zeigte sich in Testversuchen als notwendig, die Analogievorschrift in O. S. (Lit. 78) etwas zu verändern: In einem Ein-Liter-Dreihalskolben wurden 580 g der nach O. S. (78) dargestellten NaOCl-Lösung auf 70-80° erwärmt, anschliessend 30 g Methoxy-aceto-naphtalin langsam unter kräftigem Rühren zugegeben. Die anfänglich schwach braun gefärbte, dann wieder farblos werdende Aufschlämmung wurde drei Stunden auf 80° gehalten. Bis dorthin hatte sich fast der gesamte Niederschlag gelöst. Beim Abkühlen bildete sich erneut eine farblose Fällung.

Es wurde ohne Rücksicht darauf $NaHSO_3$ zugegeben, bis mit Kalium-jodid keine Reaktion auf Oxydationsmittel mehr erfolgte. Beim Ansäuern in der Kälte fielen 20.2 g farblose Flocken vom Schmp. 122-125°. Umkristallisiert aus wässrigem Äthanol, Rein-Schmp. 126-127° (Lit. 127-128°).

Diazo-keton.

Mit Thionylchlorid wurden in 86proz. Ausbeute schwach gelbe Nadeln vom Roh-Schmp. 74-76° erhalten. Nach Umkristallisieren aus Cyclohexan Rein-Schmp. 81-82°. Wegen der leichten Zersetzlichkeit des Säurechlorids wurde auf eine Analyse verzichtet. Das Diazo-keton wurde in Analogie zur Darstellung des unsubstituierten Naphtyl-diazo-ketons (Lit. 74) gewonnen. Aus 9.95 g Säurechlorid wurden 6.7 g Keton vom Roh-Schmp. 59-62° erhalten. Umkristallisiert aus Petroläther zu eigelben Nadeln vom Rein-Schmp. 65-66°.

Analyse (113) 4.645 mg Substanz 11.71 mg CO_2 1.97 mg H_2O
2.491 mg Substanz 0.287 ml N_2

$C_{13}H_{10}O_2N_2$ (226.23) Ber. C 69.01 H 4.45 N 12.37
Gef. C 68.80 H 4.75 N 12.71

1-Methoxy-naphtyl-2-essigsäure-äthylester

Zur Wolff-Umlagerung vgl. analoge Darstellung des unsubstituierten Naphtylessigesters (Lit. 74). Aus 6.20 g Diazo-keton wurden 4.15 g Ester als schwach gelb gefärbtes Destillationsprodukt (Sdp. 140-143°/0.01 mm, Schmp. 46-48°) erhalten. Umkristallisiert aus Petroläther zu farblosen Nadeln vom Rein-Schmp. 48-49°.

Analyse (120) 4.587 mg Substanz 12.36 mg CO_2 2.63 mg H_2O

$C_{15}H_{16}O_3$ (244.28) Ber. C 73.77 H 6.46
Gef. C 73.53 H 6.42

1-Methoxy-naphtyl-2-essigsäure

Aus 1.05 g Rohester wurden mit methanolischem KOH 0.69 g Rohsäure vom Schmp. 159-163° erhalten. Umkristallisieren aus Methanol und Cyclohexan-Essigester führte zu farblosen Blättchen vom Rein-Schmp. 169-170°.

Analyse (124) 4.405 mg Substanz 11.60 mg CO_2 2.18 mg H_2O

$C_{13}H_{12}O_3$ (216.23) Ber. C 72.20 H 5.59
Gef. C 71.86 H 5.54

b) Darstellung von 1-Methoxy-naphtyl-4-essigsäure.

1-Methoxy-4-aceto-naphtalin (Lit. 83)

Aus 53 g 1-Methoxy-naphtalin wurden 34 g der Acetyl-Verbindung vom Roh-Schmp. 59-62° erhalten. Nach Umkristallisieren aus Cyclohexan blassgelbe Nadeln vom Rein-Schmp. 72-73°.

1-Methoxy-naphtoesäure

Aus 10.2 g Acetyl-Verbindung wurde nach (Lit. 78) 8.8 g Rohsäure vom Schmp. 228-230° gebildet.

Diazo-keton

Die Umsetzung zum Säurechlorid in Analogie zur Darstellung des Benzoesäurechlorids nach Gattermann führte zu 82% Ausbeute. Sdp. 160-162°/0.2 mm, Schmp. der aus Cyclohexan umkristallisierten Nadeln 62-63°. Wegen der leichten Zersetzlichkeit des Säurechlorids wurde auf eine Analyse verzichtet. Das Diazoketon wurde in Analogie zur Darstellung des unsubstituierten Naphtyl-diazoketons (Lit. 74) gewonnen. Aus 10.0 g Säurechlorid wurden 9.3 g Keton vom Roh-Schmp. 49-53° erhalten. Umkristallisiert aus Petroläther zu eigelben Nadeln vom Rein-Schmp. 68-69°.

Analyse (125) 4.490 mg Substanz 11.27 mg CO_2 1.85 mg H_2O
3.288 mg Substanz 0.366 ml N_2

Ber.	C	69.01	H	4.45	N	12.37
Gef.	C	68.50	H	4.61	N	12.35

1-Methoxynaphtyl-4-essigsäure-äthylester

Zur Wolff-Umlagerung vgl. analoge Darstellung des unsubstituierten Naphtylessigesters (Lit. 74). Aus 5.2 g Diazo-keton wurden 3.30 g Ester als schwach gelb gefärbtes Öl erhalten, Sdp. 145-146°/0.06 mm

1-Methoxy-naphtyl-4-essigsäure

Aus 1.56 g Rohester wurden mit methanolischer KOH 1.22 g Rohsäure vom Schmp. 139-142° erhalten. Umkristallisiert aus Äthanol zu farblosen Nadeln vom Rein-Schmp. 143-144° (Lit. 84, 144-145°).

Rückveresterung der 1-Methoxy-naphtyl-4-essigsäure mit Äthanol

Äthylester: Sdp. 142-143°/0.03 mm, farbloses Öl.

c) Darstellung von 1-Methoxy-naphtyl-5-essigsäure-äthylester

In Befolgung der Vorschrift von Y. OGATA (Lit. 84) konnten aus 30 g 1-Methoxy-naphtalin und 9 g Chloressigsäure mit Fe_2O_3-KBr als Katalysator 320 mg 1-Methoxy-5-naphtyl-essigsäure gebildet werden. Rein-Schmp. der farblosen Nadeln 194-195° (Literatur 194-195°); Sdp. des Äthylesters 135-138°/0.01 mm, Schmp. des Äthylesters 64-65°.

d) Darstellung von 1-Naphtoxy-essigsäure-äthylester

erfolgte nach der von X. SPICA (Lit. 85) gegebenen Vorschrift. Aus 8 g 1-Naphtol und 8 g Chloressigsäure wurden 8.2 g Naphtoxy-essigsäure vom Rein-Schmp. 188-190° erhalten (Lit. 190°). Schmp. des Äthylesters 56-57°, schwach rotbraun gefärbte Blättchen.

Infrarot-Untersuchung.

Das Infrarot-Spektrum des Rohesters (1. Fraktion) der Umsetzung von 1-Methoxy-naphtalin mit Diazo-essigester ist so bandenreich, dass ein eindeutiger Nachweis des 1-Methoxy-4-naphtyl-essigesters (Banden bei 9.18 und 10.25 μ), der 1,2- (10.1 μ) und 1,5-Homologen (9.25 μ) sowie des Naphtoxy-essigesters (9.00 und 9.29 μ) nicht mehr gelingt.

IX.) DIE REAKTION DES DIAZO-ESSIGESTERS MIT 2-METHOXY-NAPHTALIN

A.) Umsetzung

Die in folgender Tabelle beschriebenen Umsetzungen I und II erfolgten nach der auf S. 51 beschriebenen Standard-Vorschrift, in den Ansätzen III und IV wurde der Diazo-essigester photolytisch in der auf S. 49 beschriebenen Apparatur zersetzt (Lit. 61). Als Lösungsmittel wurden Cyclohexan (CH) bzw. Benzol (BZ) verwandt.

DE Mol	Nerolin übersch	Auf-arb.	HV-Destillation 1. + 2. Fraktion	Ausb. 1. Fr.	Ausb. 2. Fr.	Fumar-ester	Rück-stand	N_2
I 0.27	4fach	b	152-164°/0.03 mm 164-210°/0.03 mm	31.0g (47%)	9.2g	19%	7.5g	101%
II 0.27	5fach	a,b	143-158°/0.005mm 158-195°/0.005mm	37.0g (56%)	8.7g	---	---	---

	DE mMol	Nerolin übersch.	Lsgs. - mitt.	Auf- arb.	HV-Destillation	Ausb. 1. Fr.
III	88	7. 5fach	700 ml Benzol	b	110°-140°/0. 01mm	1. 15g
IV	112	4fach	800 ml Cyclo- hexan	b	110°-137°/0. 01mm	0. 95g

B.) Aufarbeitung des 2-Methoxy-naphtyl-essig-Rohesters (1. HV-Fraktion)

1.) 2-Methoxy-naphtyl-1-essigsäure-äthylester

a) Isolierung der Säure

Aus 30. 5 g Rohester der ersten Esterfraktion des Ansatzes I liessen sich durch fraktionierte Verseifung und Kristallisation aus Methanol 12. 95 g 2-Methoxy-1-naphtyl-essigsäure gewinnen. Schmp. der farblosen Nadeln 210-211°. Im Misch-Schmp. mit einem Vergleichspräparat (s. u.) keine Depression.

b) Darstellung von 2-Methoxy-naphtyl-1-essigsäure

In Befolgung der Vorschrift von Y. OGATA (Lit. 84) konnten aus 30 g 2-Methoxy-naphtalin und 9 g Chloressigsäure mit Fe_2O_3-KBr als Katalysator 580 mg 2-Methoxy-1-naphtyl-essigsäure vom Schmp. 210-211° gewonnen werden. Farblose Nadeln, die bei längerem Stehen an der Luft leicht grünstichig werden.

c.) Rückveresterung der 2-Methoxy-naphtyl-1-essigsäure mit Äthanol

wie S. 55 . Sdp. des Äthylesters 136-137°/0. 001 mm, schwach gelbes Öl.

C.) Bromtitration des Rohesters der 1. HV-Fraktion

Die Bromtitration wurde mit dem Rohester der 1. HV-Fraktion des Ansatzes II wie bei der unsubstituierten Benz-norcaradien-carbonsäure beschrieben durchgeführt.

Einwaage 410 mg = 1. 68 mMol
Verbrauch Brom 0. 100 n: 3. 52 ml
demnach Anteil bromierbarer Doppelbindung 10. 5%

D.) Gehaltsbestimmung der Rohester (1. HV-Fraktion) durch Infrarot-Analyse

2-Methoxy-naphtyl-essigester Ansatz I 12.45 μ Gehalt am Rohester 82%
13.45 μ Gehalt am Rohester 83%
Ansatz III 12.45 μ Gehalt am Rohester 33% (Lit. 61)
Ansatz IV 12.45 μ Gehalt am Rohester 28% (Lit. 61)

Lösungsmittel Cyclohexan

X.) INTERMOLEKULARE KONKURRENZ-UMSETZUNGEN

A.) Naphtalin/2,6-Dimethyl-naphtalin

32.0 g Naphtalin (0.25 Mol) und 39.0 g Dimethyl-naphtalin (0.25 Mol) wurden, wie bei der Standard-Vorschrift beschrieben, mit 10 ml Diazo-essigester umgesetzt. Die Entfernung des Kohlenwasserstoff-Überschusses nach der Reaktion erfolgte zum überwiegenden Teil durch Auskristallisieren aus Methanol. Um die letzten Reste zu entfernen wurde HV-destilliert, ein Teil des Rohesters ergab folgende Fraktionen:

0.23 g (Kohlenwasserstoffe) Sdp. bis 99°/0.05 mm
2.15 g (Estergemisch) Sdp. 99-135°/0.05 mm

Für die anschliessende IR-Analyse wurde das bei der Umsetzung Naphtalin + DE anfallende Rohester-Gemisch wie das bei der Reaktion 2,6-Dimethyl-naphtalin + DE entstehende Estergemisch als Reinkomponente betrachtet. Als Lösungsmittel wurde Cyclohexan gewählt.

An spezifischen Banden boten sich an für

2,6-Dimethyl-naphtalin / DE-Gemisch Bande bei 12.5 μ
Naphtalin / DE-Gemisch Banden bei 10.2, 12.9, 13,4 μ

Das Ergebnis der Auswertung zeigte, dass in 112 Gewichtsteilen Konkurrenzmischung 70 Teile 2,6-Dimethyl- und 23 Teile unsubstituiertes Benz-norcaradien-ester-Gemisch enthalten war. Das Molverhältnis betrug demnach 61 : 22.

B.) 2-Methoxy-naphtalin - 2-Chlornaphtalin

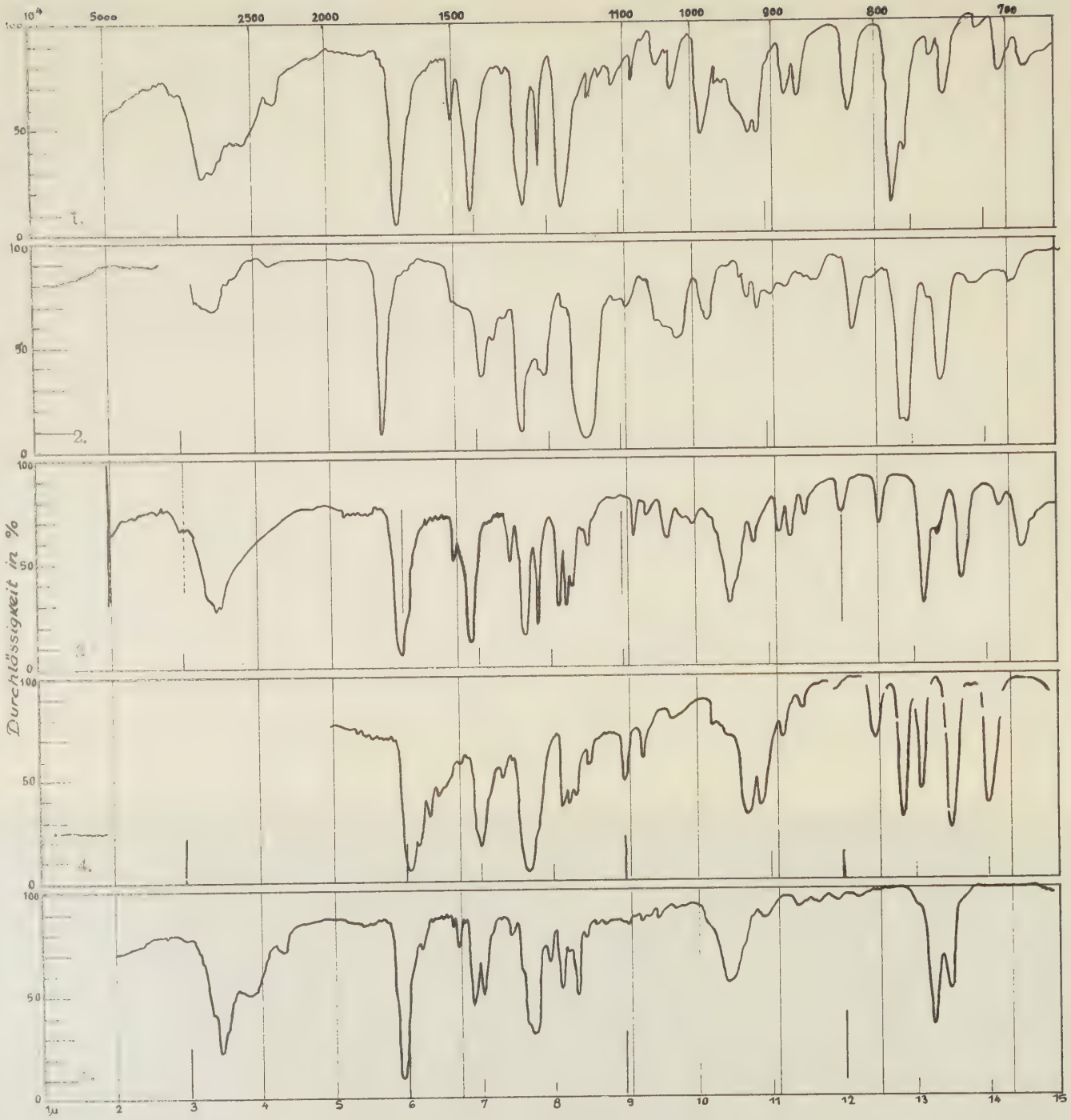
Die Umsetzung und Aufarbeitung wurden wie eben beschrieben vorgenommen. Das aus 48 g (0.3 Mol) Nerolin, 48 g (0.3 Mol) 2-Chlornaphtalin und 8.5 g DE erhaltene Reaktionsprodukt wurde aus Methanol umkristallisiert, der Rohester anschliessend zweimal im HV destilliert: Sdp. 120-159°/0.002 mm. Die Beilstein-Probe auf Halogen war negativ, ebenso konnte nach dem Natrium-Aufschluss mit Silbernitrat kein Silberchlorid nachgewiesen werden.

Literaturverzeichnis

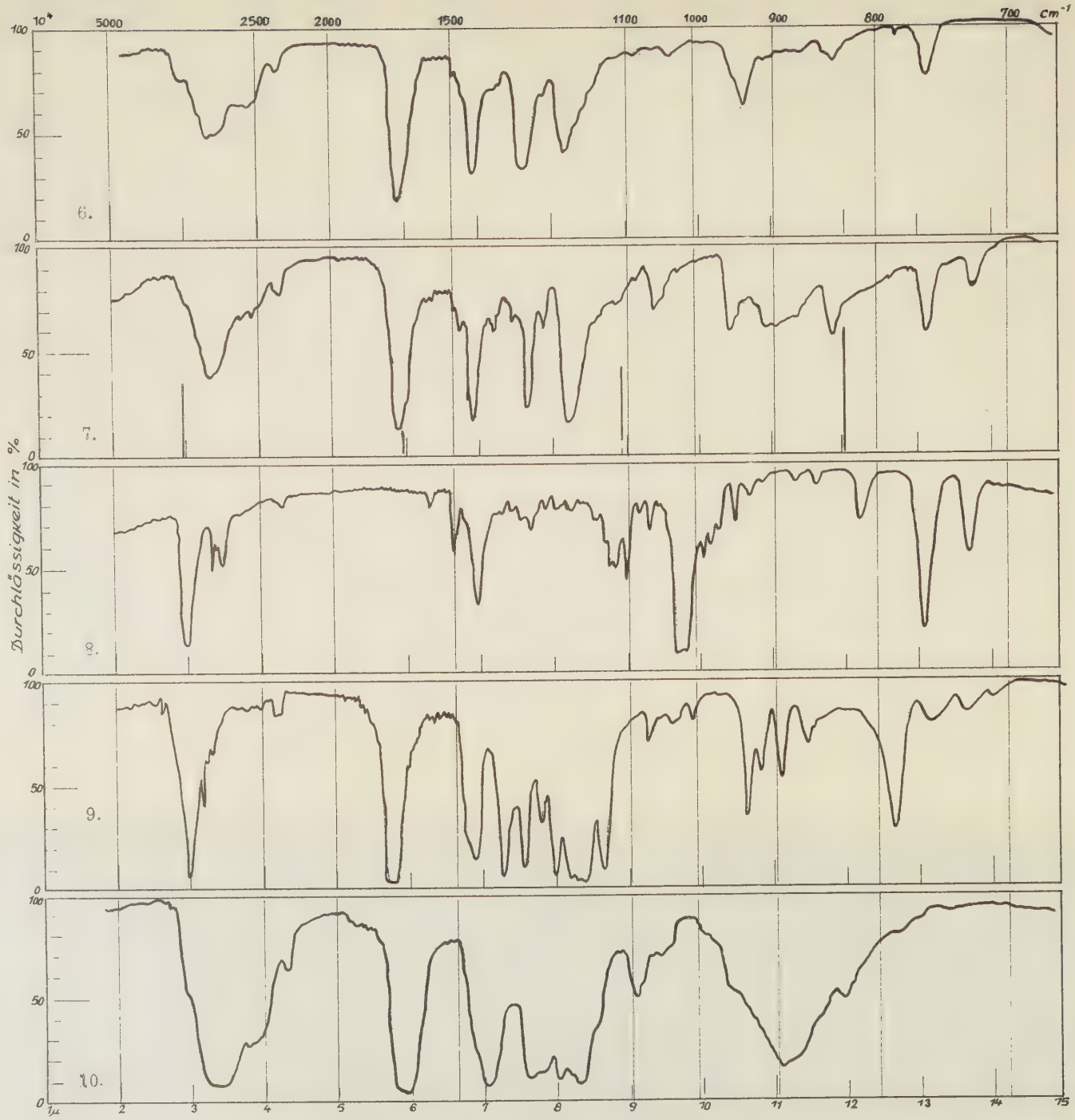
1) R. Huisgen, Angew. Chem. 17/18, 439 (1955)
2) J. Schmidlin u. M. Bergmann, Ber. dtsch. chem. Ges. 43, 2821 (1910)
3) O. Süs, Liebigs Ann. Chem. 556, 65, 85 (1944)
   O. Süs, M. Glos, K. Möller, H. Eberhardt, Liebigs Ann. Chem. 583, 150 (1953)
   O. Süs u. K. Möller, Liebigs Ann. Chem. 593, 91 (1955)
4) H. Staudinger u. O. Kupfer, Ber. dtsch. chem. Ges. 45, 501 (1912)
5) F. O. Rice u. A. L. Glasebrook, J. Am. chem. Soc. 56, 2381 (1934)
6) T. G. Pearson, R. H. Purcell, G. S. Saigh, J. chem. Soc. (London) 1938, 409
7) F. W. Kirkbride u. R. G. W. Norrish, J. chem. Soc. (London) 1933, 119
8) H. Meerwein, H. Rathjen u. H. Werner, Ber. dtsch. chem. Ges. 75, 1610 (1942)
9) H. Staudinger u. A. Gaule, Ber. dtsch. chem. Ges. 49, 1897 (1916)
10) K. Lorey, J. prak. Chem. 124, 185 (1930)
11) L. Wolff, Liebigs Ann. Chem. 394, 23 (1912)
12) A. Loose, J. prakt. Chem. 79, 505 (1909)
13) W. A. Waters, J. chem. Soc. (London) 1942, 266
14) E. Buchner u. C. v. d. Heide, Ber. dtsch. chem. Ges. 34, 345 (1901)
15) W. v. E. Doering, private Mitteilung
16) W. v. E. Doering, et al., unveröffentlichte Arbeiten
17) W. v. E. Doering u. P. La Flamme, J. Am. chem. Soc. 78, 5447 (1956)
    P. S. Skell u. A. Woodworth, J. Am. chem. Soc. 78, 4496 (1956)
18) F. Ebel, R. Brunner u. P. Mangelli, Helv. chim. Acta 12, 19 (1929)
19) E. Buchner u. Th. Curtius, Ber. dtsch. chem. Ges. 30, 632 (1897)
    E. Buchner, Ber. dtsch. chem. Ges. 30, 632 (1897)
    W. Braren u. E. Buchner, Ber. dtsch. chem. Ges. 34, 982 (1901)
    E. Buchner u. F. Lingg, Ber. dtsch. chem. Ges. 31, 2247 (1898)
20) A. W. K. DeJong, Rec. Trav. chim. 56, 198 (1937)
21) C. Grundmann u. G. Ottmann, Liebigs Ann. Chem. 582, 163 (1953)
22) W. v. E. Doering, G. Laber, R. Vonderwahl, R. B. Williams, N. F. Chamberlain, J. Am. chem. Soc. 78, 5448 (1956)
23) E. J. Corey, H. J. Burke, W. A. Remers, J. Amer. chem. Soc. 77, 4941 (1955)
24) G. M. Badger, J. W. Cook, A. R. M. Gibb, J. chem. Soc. (London) 1951, 3456
25) E. Kooyman u. I. Ketelaar, Rec. Trav. chim. 65, 859 (1946)
26) R. Brown, J. chem. Soc. (London), 1950, 3249
27) I. Wibaut u. F. Sixma, Rec. Trav. chim. 71, 475 (1952)
    I. Wibaut u. F. Sixma, Rec. Trav. chim. 71, 761 (1952)
    I. Wibaut u. F. Sixma, Rec. Trav. chim. 70, 1005 (1951)
28) E. Buchner u. S. Hediger, Ber. dtsch. chem. Ges. 36, 3502 (1903)

29) P. S. Skell, A. Y. Garber, J. Am. chem. Soc. 78, 5430 (1956)
30) R. W. Kierstedt, R. P. Linstead, B. C. L. Weedon, J. chem. Soc. (London) 1952, 3610
31) H. Staudinger u. L. Ruzicka, Helv. chim. Acta 7, 201 (1924)
32) F. Richter, W. Wolff u. W. Presting, Ber. dtsch. chem. Ges. 64, 871 (1931)
33) A. W. Johnson u. M. Tisler, Angew. Chem. 68, 666 (1957)
34) K. Alder, H. Jungen, K. Rust, Liebigs Ann. Chem. 602, 94 (1957)
K. Alder, K. Kaiser, M. Schuhmacher, Liebigs Ann. Chem. 602, 90 (1957)
35) Herrn Prof. A. Fredga, Uppsala, bin ich für diese Mitteilung zu grossem Dank verpflichtet.
36) C. Boord, R. V. Volkenburgh, K. W. Greenlee, J. M. Derfer, J. Am. chem. Soc. 71, 172 (1949)
37) J. D. Roberts u. L. Mazur, J. Am. chem. Soc. 73, 3542 (1951)
38) R. P. Linstead, S. B. Davis, R. P. Whetstone, J. Am. chem. Soc. 64, 2009 (1942)
39) L. F. Fieser et al., J. Am. chem. Soc. 70, 3174 (1948)
40) A. Burger u. W. L. Yost, J. Am. chem. Soc. 70, 2198 (1948)
E. Buchner u. J. Geronimus, Ber. dtsch. chem. Ges. 36, 3782 (1903)
H. L. DeWaal u. G. W. Perold, Ber. dtsch. chem. Ges. 85, 574 (1952)
41) E. Buchner, Ber. dtsch. chem. Ges. 21, 2637 (1888)
42) W. H. Perkin jun. u. H. R. Ing, J. chem. Soc. (London) 125, 1814
43) W. Brügel, Einführung in die IR-Spektroskopie S. 326 (1957)
44) R. N. Jones, P. Humphries, F. Herling, K. Dobriner, J. Am. chem. Soc. 74, 2820 (1952)
M. L. Josien, N. Fuson, A. S. Cary, J. Am. chem. Soc. 73, 4445 (1951)
45) M. T. Rogers, J. Am. chem. Soc. 69, 2544 (1947)
46) F. A. Matsen, J. F. Music, J. Am. chem. Soc. 72, 5256 (1950)
47) H. Lankelma, R. E. Burk, J. D. Bartleson, J. Am. chem. Soc. 68, 2513 (1946)
48) C. Boord, J. Derfer, E. Pickett, J. Am. chem. Soc. 71, 2482 (1949)
49) A. R. H. Cole, J. chem. Soc. (London) 1954, 3807)
50) S. C. Bunce, J. Am. chem. Soc. 77, 6616 (1955)
51) V. A. Slabey, J. Am. chem. Soc. 76, 3604 (1954)
52) R. M. Eastman u. J. C. Selover, J. Am. chem. Soc. 76, 4118 (1954)
53) E. Buchner u. K. Delbrück, Liebigs Ann. Chem. 358, 1 (1907)
E. Buchner u. P. Schulze, Liebigs Ann. Chem. 377, 259 (1910)
E. Buchner, Ber. dtsch. chem. Ges. 53, 866 (1920)
54) G. O. Schenck u. H. Ziegler, Naturwiss. 38, 356 (1951)
55) D. Svern, Chem. Rev. 45, 1, (1949)
56) J. Boeseken u. C. J. H. Hanegraaff, Rec. Trav. chim. 61, 69 (1942)
J. Boeseken u. J. Stuurman, Rec. Trav. chim. 56, 1034 (1937)

57) G. O. Schenck u. H. Ziegler, Liebigs Ann. Chem. 584, 221 (1953)
58) A. W. Johnson, A. Langemann, J. Murray, J. chem. Soc. (London) 1953, 2136
A. W. Johnson, J. R. Bartelskeith, A. Langemann, J. chem. Soc. (London) 1952, 4461
A. W. Johnson, R. B. Johns, J. Murray, J. chem. Soc. (London) 1954, 198
59) G. De Graaf, J. H. Van Dijck-Rothuis , G. Van de Kalk, Rec. Trav. chim. 74, 143 (1955)
60) R. Huisgen, Liebigs Ann. Chem. 564, 16 (1949)
61) K. Marsden, München, unveröffentlichte Arbeiten
62) Org. Synth. Coll. Vol I, 355 (1941)
Org. Synth. Coll. Vol II, 310 (1948)
63) I. Scheid, Ber. dtsch. chem. Ges. 34, 1813 (1901)
64) G. B. Seidl, Dissertation München, 1958, S. 76
65) Org. Synth. Coll. Vol. I, 431 (1947)
66) Org. Synth. Coll. Vol. I
67) Th. Curtius, J. prakt. Chem. 91, 67 (1949)
68) Org. React., Coll. Vol. I, 431 (1947)
69) A. Cohen, F. L. Warren, J. chem. Soc. (London) 1937, 1315
70) E. Buchner, Ber. dtsch. chem. Ges. 21, 2640 (1888)
71) J. D. Roberts, J. Am. chem. Soc. 73, 2959 (1951)
72) W. v. E. Doering, private Mitteilung an R. Huisgen
73) F. Weygand u. G. Eberhardt, Angew. Chem. 64, 458 (1952)
74) F. Arndt, B. Eistert, Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 200 (1935)
75) J. Read u. A. M. Mc Math, J. chem. Soc. (London) 127, 1572 (1925)
76) Shriner Fuson, The Identification of Organic Compounds 170 (1948)
77) Shriner Fuson, The Identification of Organic Compounds 138 (1948)
78) Org. Synth. Coll Vol. II, 428 (1948)
79) L. Wislicenus, Ber. dtsch. chem. Ges. 49, 2120 (1916)
80) R. W. Stoughton, J. Am. chem. Soc. 57, 202 (1935)
81) K. Fries, Ber. dtsch. chem. Ges. 54, 709 (1921)
82) Shriner-Fuson, The Identification of Organic Compounds 171 (1948)
83) L. Gattermann, R. Ehrhardt, H. Maisch, Ber. dtsch. chem. Ges. 23
84) Y. Ogata, M. Okano, Y. Kitamura, J. Org. Chem. 16, 239
85) X. Spica, Gazetta 16, 438, ref. Beilstein 6, 609
86) R. Huisgen, J. Witte u. W. Jira, Ber. dtsch. chem. Ges. 90, 1850 (1957)



1. BENZ-NORCARADIEN-CARBONSÄURE
2. BENZ-NORCARADIEN-CARBONSÄURE-ÄTHYLESTER
3. 1,2-CARBOXYMETHYLEN-1,2,3,4-TETRAHYDRONAPHTALIN
4. 1,2-BENZ-CYCLOHEPTATRIEN-4-CARBONSÄURE
5. 1,2-BENZ-CYCLOHEPTEN-4-CARBONSÄURE



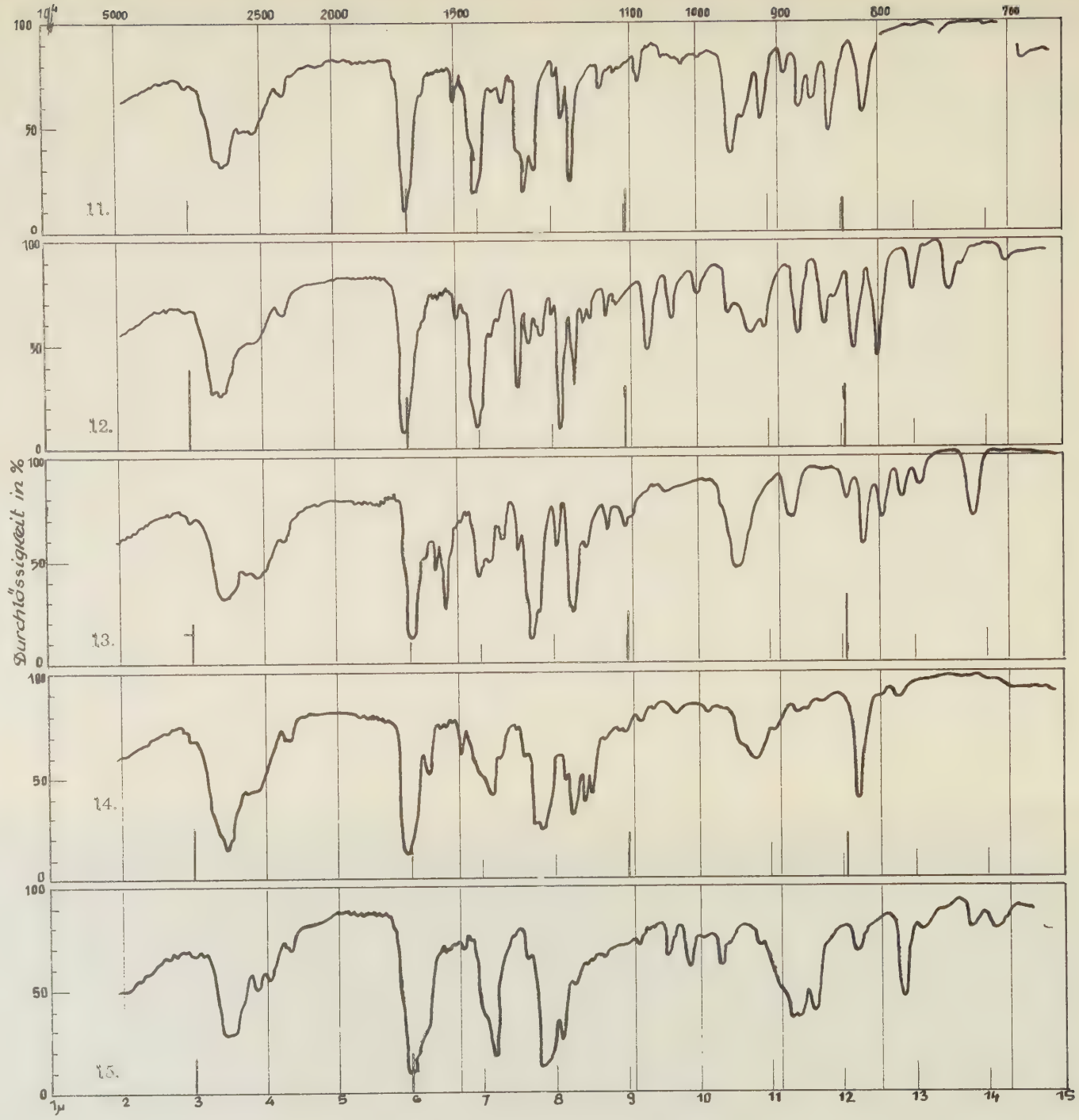
6. cis-1,2;3,4-BIS-CARBOXYMETHYLEN-1,2;3,4-TETRAHYDRONAPHTALIN

7. trans-1,2;3,4-BIS-CARBOXYMETHYLEN-1,2;3,4-TETRAHYDRONAPHTALIN

8. trans-1,2;3,4-BIS-OXYMETHYLMETHYLEN-1,2,3,4-TETRAHYDRONAPHTALIN

9. 1,1'-DICYCLOPROPYL-2,3,2',3'-TETRACARBONSÄURE-2,2'-DIMETHYLESTER

10. 1-METHYL-1,1',-DICYCLOPROPYL-2,3,2',3'-TETRACARBONSÄURE



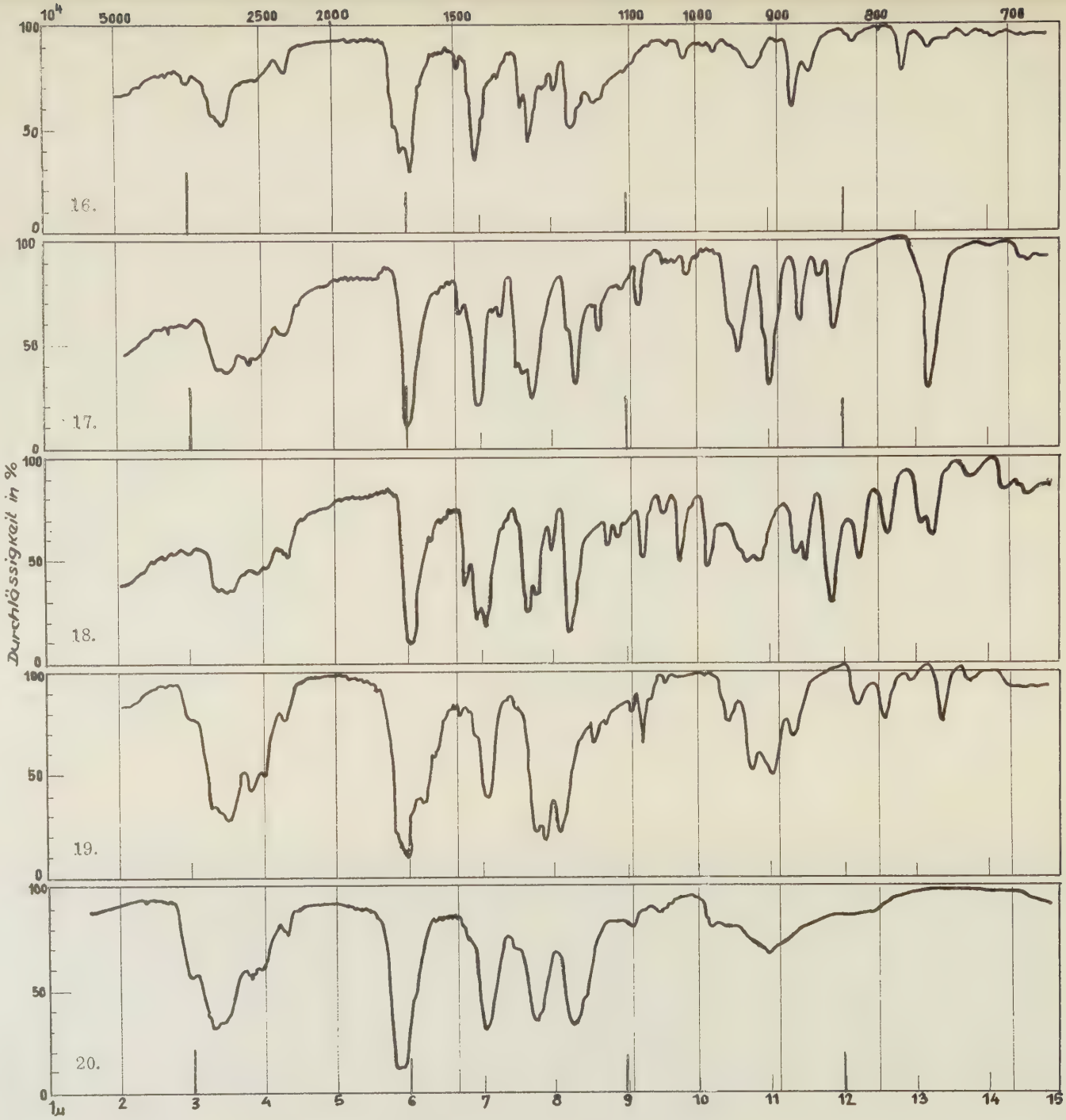
11. 2,6-DIMETHYL-3,4-CARBOXYMETHYLEN-3,4-DIHYDRONAPHTALIN

12. 2,6-DIMETHYL-1,2-CARBOXYMETHYLEN-1,2-DIHYDRONAPHTALIN

13. 1,2-(-2'-METHYL-BENZO-)-5-METHYL-CYCLOHEPTATRIEN-4-CARBONSÄURE

14. 1,2-(-2'-METHYL-BENZO-)-5-METHYL-CYCLOHEPTEN-4-CARBONSÄURE

15. 2,3-DIMETHYL-5,6-CARBOXYMETHYLEN-5,6-DIHYDRONAPHTALIN



16. 2,3-DIMETHYL-1,2-CARBOXYMETHYLEN-1,2-DIHYDRONAPHTALIN

17. 2-METHYL-3,4-CARBOXYMETHYLEN-3,4-DIHYDRONAPHTALIN

18. CHLOR-BENZ-NORCARADIEN-CARBONSÄURE

19. 1-(o-CARBOXY-PHENYL)-CYCLOPROPAN-2,3-DICARBONSÄURE

20. CYCLOPROPAN-1,2,3-TRICARBONSÄURE

Lebenslauf

Ich wurde am 7. Mai 1930 als Sohn des Lokomotivführers Paul Juppe und seiner Ehefrau Johanna, geb. Rotter in Gleiwitz Schlesien geboren. Von 1940 bis 1941 besuchte ich die Oberschule in Gleiwitz, 1941 bis 1944 die Oberrealschule in Ratibor. Nach der Verlegung des Wohnsitzes meiner Eltern nach Schöngeising, Kreis Fürstenfeldbruck, setzte ich 1945 meine Schulausbildung an der Oberrealschule in München-Pasing fort, wo ich 1949 meine Reifeprüfung ablegte.

Im Wintersemester 1949 begann ich, an der Universität München Chemie zu studieren. Nach der Diplom-Vorprüfung am 13. Mai 1953 durfte ich meine Studien als Stipendiat unter Herrn Prof. Dr. A. Fredga an der Universität in Uppsala/Schweden fortsetzen. Im März 1954 kehrte ich an die Universität in München zurück, legte dort am 6. Mai 1955 die Diplom-Hauptprüfung für Chemiker ab und begann anschliessend auf Anregung von Herrn Prof. Dr. R. Huisgen die vorliegende Arbeit. Im Juni 1957 wurde ich als wissenschaftliche Hilfskraft am Organisch-Chemischen Institut der Universität München angestellt.